



**Titre:** Effets du vieillissement des préimprégnés verre/polyester sur la  
Title: moulabilité et les propriétés mécaniques

**Auteur:** Georges Simon Bendavid  
Author:

**Date:** 1998

**Type:** Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

**Référence:** Bendavid, G. S. (1998). Effets du vieillissement des préimprégnés verre/polyester  
Citation: sur la moulabilité et les propriétés mécaniques [Master's thesis, École  
Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/8746/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**  
Open Access document in PolyPublie

**URL de PolyPublie:** <https://publications.polymtl.ca/8746/>  
PolyPublie URL:

**Directeurs de  
recherche:**  
Advisors:

**Programme:** Unspecified  
Program:

## **INFORMATION TO USERS**

**This manuscript has been reproduced from the microfilm master. UMI films the text directly from the original or copy submitted. Thus, some thesis and dissertation copies are in typewriter face, while others may be from any type of computer printer.**

**The quality of this reproduction is dependent upon the quality of the copy submitted. Broken or indistinct print, colored or poor quality illustrations and photographs, print bleedthrough, substandard margins, and improper alignment can adversely affect reproduction.**

**In the unlikely event that the author did not send UMI a complete manuscript and there are missing pages, these will be noted. Also, if unauthorized copyright material had to be removed, a note will indicate the deletion.**

**Oversize materials (e.g., maps, drawings, charts) are reproduced by sectioning the original, beginning at the upper left-hand corner and continuing from left to right in equal sections with small overlaps.**

**Photographs included in the original manuscript have been reproduced xerographically in this copy. Higher quality 6" x 9" black and white photographic prints are available for any photographs or illustrations appearing in this copy for an additional charge. Contact UMI directly to order.**

**Bell & Howell Information and Learning  
300 North Zeeb Road, Ann Arbor, MI 48106-1346 USA  
800-521-0600**

**UMI<sup>®</sup>**



UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

EFFETS DU VIEILLISSEMENT DES PRÉIMPRÉGNÉS VERRE/POLYESTER SUR  
LA MOULABILITÉ ET LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES

BENDAVID GEORGES SIMON  
DÉPARTEMENT DE GÉNIE MÉCANIQUE  
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES  
(GÉNIE MÉCANIQUE)  
MARS 1998



**National Library  
of Canada**

**Acquisitions and  
Bibliographic Services**

**395 Wellington Street  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada**

**Bibliothèque nationale  
du Canada**

**Acquisitions et  
services bibliographiques**

**395, rue Wellington  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada**

*Your file Votre référence*

*Our file Notre référence*

**The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.**

**The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.**

**L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.**

**L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.**

**0-612-46645-0**

**Canada**

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

**EFFETS DU VIEILLISSEMENT DES PRÉIMPRÉGNÉS VERRE/POLYESTER SUR  
LA MOULABILITÉ ET LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES**

présenté par: **BENDAVID Georges Simon**

en vue de l'obtention du diplôme de: **MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES**

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

**M. FISA Bohuslav, Ph.D., président**

**M. BOUKHILI Rachid, Ph.D, membre et directeur de recherche**

**M. CLERK Patrice, M.ing., membre**

## **REMERCIEMENTS**

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de recherche, M. Rachid Boukhili, qui m'a fait découvrir les matériaux composites et qui a su me prodiguer un encadrement remarquable tout au long de mon projet. Les longues heures passées à ses côtés m'ont appris beaucoup autant sur le plan humain que technique.

De même, j'exprime toute ma gratitude à M. Patrice Clerk pour tous les conseils et l'aide précieuse qu'il m'a apportée tout au long du projet.

Je remercie aussi M. Jacques Beausoleil et M. François Morin qui m'ont dépanné plus d'une fois lors de mes manipulations expérimentales.

J'adresse un remerciement particulier à tous mes collègues de travail qui ont contribué à rendre la vie agréable au département tout en assurant un soutien précieux à travers leurs conseils.

Enfin je remercie toute ma famille pour la confiance et le soutien qu'elle m'a accordé tout au long de mes études.

## SOMMAIRE

Une avancée importante dans la méthode de mise en œuvre des matériaux composites a été réalisée avec le procédé SMC qui comprend deux étapes, soit la réalisation d'un semi-produit (préimprégné) et enfin celle de la pièce finale. Ce procédé de moulage par compression est largement utilisé, particulièrement pour la fabrication de pièces structurales en automobile, à cause de son aptitude à produire des pièces de géométrie complexe avec un bon fini de surface et une cadence élevée. Les SMC et BMC sont les principaux composites moulés par ce procédé bien que d'autres constituants comme les préimprégnés à fibres continues ou HPC soient aussi largement utilisés. Le moulage compression des HPC commence par la mise en place de plusieurs plis dans la cavité préchauffée du moule de manière à la recouvrir, puis la partie mobile supérieure se referme alors rapidement jusqu'à atteindre la pression fixée. Au fur et à mesure que le plateau supérieur descend, la pression sur la charge augmente ainsi permettant à la résine de s'écouler et d'assurer une bonne stratification. Après un temps de cuisson précis, le moule s'ouvre et libère la pièce à l'aide de tiges d'éjections. Cependant, la connaissance et le contrôle de l'évolution des préimprégnés est difficile étant donné que les paramètres qui entrent en jeu au niveau de leur mûrissement ne sont pas encore bien compris. En fait, si l'on sait que le rôle de l'agent de mûrissement est de faire passer la résine d'un état fluide à une viscosité de l'ordre du million de poises nécessaire au moulage, par réaction thermoréversible, son effet à long terme reste encore mal compris. Ainsi, dans le cadre général d'une étude portant sur le développement et la caractérisation des préimprégnés, le travail présent vise principalement à déterminer l'effet de deux modes d'épaississement sur l'interdépendance des paramètres reliés au mûrissement, au moulage et aux propriétés mécaniques des préimprégnés à base de fibres de verre et de résine polyester.

Deux types de renforts de verre, un mat/unidirectionnel, le G05 U1208 et un mat, le G10 Cotech EM0060 combinés à deux recettes de résines, l'une à épaississement



chimique avec du MgO et l'autre physique avec du Crystic ont mené à la fabrication de quatre sortes de préimprégnés. La méthodologie adoptée, principalement à caractère expérimental, a consisté à effectuer chronologiquement différentes opérations de contrôle simultanées. Ainsi, parallèlement à une évaluation qualitative de la pégiosité, des tests de moulage compression ont été effectués sur des préimprégnés prélevés des stocks soumis au vieillissement dans des conditions de température et humidité ambiante. Cela a permis de quantifier le flux de résine s'échappant du moule pour chacune des plaques fabriquées. Avec ces deux informations, il était possible de décrire le préimprégné en terme de maniabilité et moulabilité selon le temps de conservation à la température ambiante (23°C). Des suivis de viscosité en pot des formulations de résines étudiées ont aussi été effectués parallèlement. Par la suite, les plaques fabriquées à différentes périodes successives ont été testées mécaniquement afin d'évaluer principalement l'effet du vieillissement de la résine sur les stratifiés. Pour ce faire, des tests de cisaillements interlaminaire, de flexions, de tractions et d'impacts à faible vitesse ont dû être effectués.

Les essais de viscosité en pot indiquent pour la résine P21C100 un mûrissement en fonction du temps dont la valeur va fortement dépendre des lots de constituants de la matière première. Pour la résine P21P105, aucune variation notable n'est mise en évidence. Ainsi, pour les préimprégné à base de la résine P21C100 la perte de résine lors du moulage va diminuer en fonction du temps de mûrissement pour passer d'une valeur initiale de 30% à près de 4% au bout de 25 jours de vieillissement à la température ambiante dans le cas d'un préimprégné avec du renfort U1208, indépendamment du TWf initial. Par contre, elle ne sera que de 4% dès les premiers de mûrissement avec le renfort mat. En fait, il a été démontré que l'architecture du renfort va fortement influencer les résultats du moulage. Pour ce qui est des préimprégnés à base de résine P21P105, le pourcentage de résine chassée est important, mais ne diminue que très faiblement dans le temps, symptôme d'un épaississement restreint de cette dernière. Dans les deux cas, les pertes de résine au pelage sont très faibles et tournent

autour de valeurs négligeables de l'ordre du  $\text{g/m}^2$ , ce qui n'affecte pas significativement le taux de fibres après pelage. Ainsi les essais de viscosité en pot ne donnent qu'une idée générale de la vitesse de mûrissement des résines et ne peut rendre compte du comportement au moulage à cause de la prédominance de l'influence des tissus en jeux.

Enfin, les propriétés mécaniques de tous les stratifiés générés ont été étudiées en fonction du vieillissement des préimprégnés à la température ambiante. Dans tous les cas, il n'apparaît aucune variation notable de celles-ci, que ce soit en traction, en impact ou cisaillement interlaminaire.

## ABSTRACT

An important advance in composites materials processing has been brought by the SMC process that includes two steps: The realisation of a semi product (prepreg) and the final part. This compression molding process is largely used, particularly for structural automotive parts, because of its ability to produce parts of complex geometry with an excellent surface finish in a short period of time. SMC and BMC are the principal composite molded parts by this process but continuous fibres preregs are also used. The compression molding operation of HPC begins with the placement of precut preregs plies onto the bottom half of a preheated mold cavity. The top half of the mold is then lowered until the pressure on the composite increases to a preset level. With increasing pressure, the resin in the HPC material starts to flow insuring a good stratification of the composite. After a reasonable degree of cure is achieved under pressure, the mold is opened and the part is removed, often with the aid pin ejectors. But the knowledge and the control of the evolution of preregs is difficult because most of the thickening parameters are not yet well understood. In fact, the thickening agent's role is to increase the viscosity from a liquid to a gel state by thermoreversible reactions, but its long term effect is still badly understood. Therefore this work is part of a general study on the development and characterization of preregs. The present work aims to determine the effects of two different thickening techniques on the dependency of parameters linked to the thickening reaction, the molding evolution, and the mechanical properties of glass/polyester preregs.

Two types of glass reinforcements were used: a unidirectional/mat fabric, the G05 U1208 and a stitched mat, the G10 Cotech EM0060. Two thickened resin systems were studied: the first one uses the chemical agent MgO and the second one is thickened physically with Crystic material. This gave us four different preregs. The methodology mainly based on experimental operations consisted in carrying out many operations simultaneously. Concurrently, an evaluation of the tackiness and

compression molding tests have been performed on preregs taken from a supply that was submitted to ambient humidity and temperature ageing. This permitted us to determine the resin flux out of the mold for all the different plates that were made. With this information it was then possible to describe the preregs in words of tackiness and moldability, as a function of ageing time in ambient conditions. Viscosity tests have also been performed with the two resin system. Then, the different plates generated in the molding study at successive times have also been mechanically tested, principally to evaluate the effect of ageing on their mechanical properties. Interlaminar short beam shear tests, flexural, tensile, and impact tests were performed.

Viscosity tests showed clearly a thickening on the P21C100 system that was very dependant on the material batch. For the P21P105 resin, no variation of thickening was observed in function of ageing time. For preregs, the percentage of resin lost, for P21C100, during compression molding process decreased as a function of time. It had an initial value of 30 % and varied to approximately 4% after 25 days in ambient humidity and temperature ageing in the case of preregs with the U1208 reinforcement. This was independent of the initial TWf. But it will be only four percent for the first ageing days with the mat reinforcement. In fact, the reinforcement structure strongly affects the molding results. For the preregs with the P21P105 resin, the percentage of resin lost is very high but stays almost the same in time showing just a little effects of thickening. In both cases, the peeling resin losts are very low and doesn't affect significantly the TWf in the prepreg. The viscosity tests give a general idea of the thickening rate of different resins system but can't predict the molding result, principally because of the reinforcement domination.

Finally, it was found that for all the preregs the ageing time in ambient conditions doesn't affect the mechanical properties .

## TABLE DES MATIÈRES

	Pages
REMERCIEMENTS .....	iv
SOMMAIRE .....	v
ABSTRACT .....	viii
TABLE DES MATIÈRES .....	x
LISTE DES FIGURES .....	xiv
LISTE DES TABLEAUX .....	xix
LISTE DES ANNEXES .....	xx
LISTE DES NOTATIONS ET SYMBOLES .....	xxi
 INTRODUCTION .....	 1
 CHAPITRE 1 : REVUE DE LITTÉRATURE .....	 1
 1.1 GENERALITÉ .....	 2
 1.2 FABRICATION DES COMPOSITES .....	 3
1.2.1 Moulage au sac sous vide .....	5
1.2.2 Moulage compression .....	6
1.2.2.1 Influence des paramètres de moulage .....	9
 1.3 LES PRÉIMPRÉGNÉS 13	
1.3.1 Mise en oeuvre des préimprégnés .....	14
1.3.2 Les renforts dans les préimprégnés .....	19
1.3.3 Les résines utilisées dans les préimprégnés .....	20
1.3.4 L'utilisation des préimprégnés .....	21
1.3.5 Contrôle des préimprégnés .....	23

1.4 LE MÛRISSEMENT DES RÉSINES .....	26
1.4.1 Les Polyesters insaturés (UP) .....	27
1.4.2 Mûrissement des résines par voie chimique .....	34
1.4.3 Mûrissement des résines par voie physique .....	43
1.4.4 Influence du mûrissement sur le comportement des préimprégnés --	44
1.5 CONCLUSION .....	47
 <b>CHAPITRE 2: PARTIE EXPÉRIMENTALE</b> .....	<b>48</b>
2.1 INTRODUCTION .....	48
2.2 MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE .....	48
2.3 MATÉRIAUX UTILISÉS .....	50
2.3.1 Fabrication des stratifiés .....	52
2.4 MISE EN ŒUVRE DES PRÉIMPRÉGNÉS .....	55
2.4.1 Imprégnation avec la résine P21C100 .....	55
2.4.2 Imprégnation avec la résine P21P105 .....	55
2.5 FABRICATION DES STRATIFIÉS .....	59
2.5.1 Dispositif de moulage compression .....	59
2.6 CARACTÉRISATION RÉHOLOGIQUE .....	62
2.6.1 Tests de viscosité .....	62
2.6.2 Caractérisation par analyse différentielle calorimétrique (DSC) -----	62

<b>2.7 CARACTÉRISATION MÉCANIQUE</b>	<b>63</b>
2.7.1 Préparation des échantillons	64
2.7.2 Essais de flexion	65
2.7.3 Essais de cisaillement interlaminaire	65
2.7.4 Essais de traction	67
2.7.5 Essais d'impact	68
<b>2.8 CONCLUSION</b>	<b>70</b>
 <b>CHAPITRE 3: RÉSULTATS ET DISCUSSION</b>	 <b>71</b>
<b>3.1 INTRODUCTION</b>	<b>71</b>
<b>3.2 MÛRISSEMENT DES RÉSINES</b>	<b>71</b>
3.2.1 Étude du mûrissement en pot pour la résine P21C100	72
3.2.2 Étude du mûrissement en pot pour la résine P21P105	74
<b>3.3 MÛRISSEMENT DES PRÉIMPRÉGNÉS</b>	<b>75</b>
3.3.1 Préimprégnés à base de résine P21C100	76
3.3.2 Préimprégnés à base de résine P21P105	86
3.3.3 Étude par DSC du vieillissement des résines	91
<b>3.4 RÉSULTATS DES ESSAIS MÉCANIQUES</b>	<b>92</b>
3.4.1 Résultats des essais à partir de préimprégnés non uniformes	93
3.4.2 Résultats sur les préimprégnés à base de résine P21C100	96
3.4.3 Résultats sur les préimprégnés à base de résine P21P105	99
3.4.4 discussion	101
<b>3.5 CONCLUSION</b>	<b>108</b>

BIBLIOGRAPHIE	110
ANNEXES	119



## LISTE DES FIGURES

<b>Figure 1.1 :</b> Schéma du procédé de moulage au sac sous vide (réf. 1) -----	6
<b>Figure 1.2 :</b> Description des moulages de (a) SMC/ BMC, et HPC (b) (réf. 2) -----	8
<b>Figure 1.3 :</b> Représentation schématique du fonctionnement du logiciel de simulation CURE1 (réf. 1) -----	10
<b>Figure 1.4:</b> Écoulement des différents plis d'un SMC lors du moulage compression à (a) haute vitesse de fermeture du moule et (b) basse vitesse de fermeture du moule (réf. 1)13	
<b>Figure 1.5:</b> Procédé industriel de fabrication de préimprégnés (réf. 1)-----	15
<b>Figure 1.6:</b> Procédé de fabrication de préimprégnés à fibres courtes: SMC (réf. 1)----	15
<b>Figure 1.7 :</b> Influence du vieillissement sur la réactivité. Etude par DSC (réf. 25) —	25
<b>Figure 1.8 :</b> Principaux ingrédients entrants dans la formulation d'une matrice polyester thermodurcissable. (a) Molécule de polyester insaturée. (b) Molécule de styrène. (c) Molécule de t-Butyl perbenzoate (tBPB) (réf. 1)-----	28
<b>Figure 1.9 :</b> Représentation schématique de la réticulation des polyesters (réf. 2) ——	29
<b>Figure 1.10 :</b> Augmentation de la viscosité des résines polyester F60, F80 et F100 à MR=2/1 et 3/2. (réf. 28)-----	32

**Figure 1.11** : Effet de l'augmentation du styrène sur les propriétés mécaniques des résines polyester (réf. 1) ----- 33

**Figure 1.12**: Illustration schématique du phénomène de l'expansion du système responsable de la forte augmentation de viscosité (36) ----- 38

**Figure 1.13**: Courbe typique viscosité/temps d'une résine soumise à un mûrissement chimique (réf. 19) ----- 39

**Figure 1.14**: Courbe de maturation viscosité/temps de différentes formulations de résines polyester (réf.46) ----- 40

**Figure 1.15** : Force maximale de pénétration versus temps de mûrissement (réf. 45) - 42

**Figure 1.16** : Viscosité en pot versus temps de mûrissement (réf.45) ----- 42

**Figure 1.17**: Évolution dans le temps de la viscosité d'un préimprégné (Crystic Impreg®) (réf. 51) ----- 44

**Figure 1.18** : Effet du taux de fibres sur la résistance en flexion (a) et choc (b) pour des pièces moulées par injection à partir de SMC (Crystic) et DMC non épaissis et SMC épaissis au MgO (réf. 53) ----- 45

**Figure 2.1** : Interdépendances des paramètres étudiés : Mûrissement, moulage, propriétés mécaniques ----- 49

**Figure 2.2** : Organigramme de la méthodologie expérimentale ----- 51

<b>Figure 2.3:</b> Description schématique du dispositif d'imprégnation pour la résine à base Crystic	57
---	----

<b>Figure 2.4:</b> Schéma de deux montages typiques pour imprégnation avec la résine à base de Crystic (réf. 50)	58
--	----

<b>Figure 2.5 :</b> Presse pour le moulage compression des préimprégnés	60
---	----

<b>Figure 2.6 :</b> Schématisation du contrôle de la pression (a) et du contrôle de l'épaisseur (b) lors du moulage des plaques	61
---	----

<b>Figure 2.7:</b> Description de la découpe d'une plaque pour obtenir les échantillons d'essais (a) flexion/cisaillement/impact et (b) traction/cisaillement	66
---	----

<b>Figure 2.8:</b> Montage pour les tests de flexions et de cisaillement interlaminaires	67
--	----

<b>Figure 2.9 :</b> Schéma du montage pour les essais de traction	68
---	----

<b>Figure 2.10:</b> Schéma du montage de la tour d'impact	69
---	----

<b>Figure 3.1 :</b> Suivi de la variation de viscosité pendant la maturation en pots de la recette P21C100 pour trois lots différents	74
---	----

<b>Figure 3.2 :</b> Évolution de la moulabilité d'un préimprégné de type U1208/P21C100 en fonction du mûrissement à la température ambiante	78
---	----

<b>Figure 3.3 :</b> Évolution de la moulabilité d'un préimprégné de type U1208/P21C100 (numéro 2) en fonction du mûrissement à la température ambiante	78
--	----

**Figure 3.4** : Influence du taux massique de fibres initial des préimprégnés de type U1208/P21C100 sur le pourcentage de résine chassée lors du moulage----- 79

**Figure 3.5** : Étude comparative de l'évolution de la moulabilité de deux préimprégnés de type U1208/P21C100 dont les constituants proviennent de deux lots différents ----- 79

**Figure 3.6** : Évolution de la moulabilité d'un préimprégné de type G10 Cotech EM0060/P21C100 en fonction du temps de mûrissement à la température ambiante -- 80

**Figure 3.7** : Écoulement de la résine dans un préimprégné à base de renfort unidirectionnel/mat lors du moulage compression----- 83

**Figure 3.8** : Injection 3D à travers un multicouche UD/Mat (réf. 57) ----- 84

**Figure 3.9** : Visualisation d'un empilement de mat. Observation des avancées du front à trois instants différents (réf. 57) ----- 84

**Figure 3.10** : Évolution de la moulabilité d'un préimprégné de type U1208/P21P105 en fonction du temps de mûrissement à la température ambiante ----- 88

**Figure 3.11** : Évolution de la moulabilité d'un préimprégné de type G10 Cotech EM0060/P21P105 en fonction du temps de mûrissement à la température ambiante -- 89

**Figure 3.12** : Évolution de la viscosité des résines P21C100 et P21P105 pendant la cuisson des préimprégnés lors du moulage----- 91

**Figure 3.13** : Évolution des propriétés mécaniques en impact des stratifiés à base de préimprégnés du type U1208/P21C100 avec un TWf constant ( $\approx 54.5\%$ )----- 96

**Figure 3.14** : Évolution des propriétés mécaniques en cisaillement des stratifiés à base de préimprégnés du type U1208/P21C100 avec TWf constant ( $\approx 60\%$ )----- 97

**Figure 3.15** : Évolution des rigidités apparentes transverses I et II en fonction du temps de mûrissement pour des stratifiés à base de préimprégnés du type U1208/P21C100 - 97

**Figure 3.16** : Évolution de la contrainte à la rupture en traction des stratifiés à base de préimprégnés du type U1208/P21C100 en fonction du temps de mûrissement ----- 98

**Figure 3.17** : Évolution des propriétés mécaniques en impact des stratifiés à base de préimprégnés du type G10 Cotech EM0060/P21C100----- 98

**Figure 3.18** : Évolution des propriétés mécaniques en impact des stratifiés à base de préimprégnés du type G10 Cotech EM0060/P21P105 ----- 99

**Figure 3.19** : Évolution de la rigidité apparente des stratifiés à base de préimprégnés du type G10 Cotech EM0060/P21P105 en fonction du temps de mûrissement ----- 100

**Figure 3.20**: Évolution de la contrainte à la rupture en traction des stratifiés à base de préimprégnés du type G10 CotechEM0060/P21P105 ----- 100

## **LISTE DES TABLEAUX**

Tableau 1.1 : Propriétés typiques d'éprouvettes en résine polyester thermodurcissables à 23°C (réf.1) -----	30
Tableau 2.1 : Caractéristiques des renforts utilisés -----	50
Tableau 2.2 : Formulations de résines -----	52
Tableau 2.3 : Codification du matériel -----	54
Tableau 2.4 : Définitions et descriptions des plaques moulées -----	54
Tableau 3.1 : Évolution en pots de la recette P21C100 (lot du 31 oct) -----	73
Tableau 3.2 : Évolution en pot de la recette P21P105 -----	75

## **LISTE DES ANNEXES**

<b>ANNEXE A : Mise en œuvre du TMC®</b>	<b>120</b>
<b>ANNEXE B: Tableaux récapitulatifs des plaques</b>	<b>122</b>
<b>ANNEXE C: Essais de traction</b>	<b>130</b>
<b>ANNEXE D: Essais d'impact</b>	<b>138</b>

## LISTE DES NOTATIONS ET SYMBOLES

ACTP : Acetylene Terminated Polymide

b : Largeur de l'échantillon

BMC : Bulk Molding Compound

DMA : Dynamic Mechanical Analyser

DSC : Differential scanner calorimeter

$E_f$  : Module élastique des fibres

h : Épaisseur de l'échantillon

HPC : High performance composites

K<sub>x</sub> : Perméabilité longitudinale

K<sub>z</sub> : Perméabilité transverse

L : Distance entre les appuis

LPA : Low profile additives

MDI : Diisocyanate

P : Force appliquée

PMR : Polymerisation of Monomer Reactant

R : Rayon du trou dans la zone d'ancrage de l'échantillon en impact

SMC : Sheet Molding Compound

TWf : Taux massique de fibres

UD : Unidirectionnel

UP : unsaturated polyester

$\sigma$  : Contrainte

$\epsilon$  : Déformation

$\varphi$  : Porosité ( $\varphi=1-TWf$ )

$\tau$  : Contrainte en cisaillement



## **INTRODUCTION**

Ce travail de recherche s'inscrit dans le cadre d'un projet de grande envergure ayant comme objectif de cerner tous les paramètres de contrôle intervenant dans la fabrication et la caractérisation de préimprégnés à fibres continues.

La présente étude se penche principalement sur le vieillissement des préimprégnés verre/polyester. Il s'agit dès lors d'établir, l'effet des divers modes d'épaississement sur l'interdépendance des paramètres reliés au mûrissement, à la moulabilité et aux propriétés mécaniques des préimprégnés.

La première partie de ce mémoire dresse donc une revue bibliographique des préimprégnés, de leur mise en oeuvre, et du contrôle de ces derniers. Cette partie fait aussi intervenir le moulage compression et toutes les autres techniques de fabrication impliquant les préimprégnés. La dernière section relative à la revue de littérature illustre en détail la chimie des résines polyester et les divers modes d'épaississement qui interviennent dans le processus de mûrissement de ces dernières. Le second chapitre se concentre sur la méthodologie expérimentale de l'étude autant au niveau de la mise en oeuvre des préimprégnés, du moulage compression, que de la caractérisation mécaniques des stratifiés fabriqués. Enfin, le troisième chapitre dresse un bilan de l'étude effectuée et se penche sur les résultats et leurs interprétations.

# **CHAPITRE 1**

## **REVUE DE LITTÉRATURE**

### **1.1 GENERALITÉ**

Les matériaux composites jadis réservés à la fabrication de pointe en matière technologique occupent de nos jours une place de plus en plus vaste au sein de l'industrie remplaçant ainsi les matériaux traditionnels. En effet, l'attrait envers ces matériaux composites a d'abord commencé en aéronautique à cause de l'intérêt que leurs propriétés spécifiques offraient. De nos jours, le développement et la connaissance acquise sur les matériaux composites ont permis la mise en marché d'une gamme extrêmement variée de ceux-ci, et ce, à travers un éventail de prix, de qualités et de matériaux très large, permettant ainsi leur accessibilité à des grappes industrielles nouvelles.

Dans ce contexte, le développement de préimprégnés, des semi-produits composés d'un renfort de fibres imprégné d'une résine, occupe une place de plus en plus vaste dans des domaines faisant intervenir la fabrication de composite par des procédés de moulage. Néanmoins, les processus de mûrissement et de vieillissement des préimprégnés sur le comportement au moulage et sur les propriétés mécaniques sont mal connus. Le présent chapitre dresse donc une revue des connaissances acquises dans le domaine de la fabrication de stratifiés par moulage compression, de la mise en œuvre des préimprégnés et du mûrissement de ces derniers.

## 1.2 FABRICATION DES COMPOSITES

La fabrication des pièces en matériaux composites peut être effectuée à l'aide de divers procédés existants. Que ce soit par la technique de moulage au contact (hand layup) qui, malgré le fait qu'elle soit la plus ancienne, reste toujours très utilisée, ou par d'autres procédés automatisés, le processus de construction de pièces en composites a largement évolué ces dernières années. En effet, l'intérêt grandissant de l'industrie automobile envers le développement de nouvelles techniques de fabrication pouvant générer des production à grande cadence de pièces composites, et la robotisation associée à cette production de masse ont permis de raffiner et optimiser des procédés tels que le moulage compression, la pultrusion et l'enroulement filamentaire. Par ailleurs, parallèlement à l'automatisation des procédés, de nouvelles résines à cuisson rapides, de nouvelles fibres et préformes ainsi que de nouveaux instruments de contrôle qualité ont permis au développement technologique de fabrication des composites d'avancer à pas de géants [1].

Cette section illustre brièvement les divers procédés de fabrication des composites en insistant toutefois sur le moulage compression qui fait en grande partie l'objet de ce mémoire.

Tel que mentionné plus haut, pour fabriquer des stratifiés (composites renforcés), des techniques manuelles, voir artisanales sont encore largement répandues. Parmi celles-ci, le moulage au contact (hand lay-up), ou moulage à froid sans intervention de presse sont les plus simples à réaliser, ce qui en fait d'ailleurs le principal succès dans la fabrication des composites renforcés de verre dans l'industrie ou l'artisanat. Cependant, un inconvénient majeur à ce procédé vient du fait qu'il est directement dépendant de l'ouvrier qui stratifie, ce qui entraîne une variation dans l'uniformité des pièces, et, à plus grand échelle dans la reproductibilité de ces dernières. De plus une protection importante de l'ouvrier est nécessaire pour minimiser l'impact des vapeurs de solvants

sur ce dernier et sur son environnement. La méthode de projection simultanée présente le même problème en plus de ne laisser place qu'à des pièces dont les propriétés mécaniques sont faibles (à cause de l'utilisation de fibres coupées).

Des procédés plus automatisés diminuent ces inconvénients mais nécessitent un investissement nettement plus important au niveau de l'outillage. Ces procédés ne sont d'ailleurs rentables qu'à des productions importantes auxquelles elles sont de toute façon destinées. Bien qu'il existe des techniques hybrides, on retrouve trois grandes catégories de procédés. Celle où la résine est injectée, celle par stratification continue, et celle par moulage compression. La première sorte fait référence à des procédés comme le RTM (Resin Transfert Molding), le SRIM (Structural Reaction Injection Molding) et à leurs variantes comme le LMC (Liquide Molding Compression). Dans tous ces cas, la résine injectée flue à travers le renfort sec (ou préforme) pendant que la réaction de réticulation commence. La viscosité de la résine étant très faible (de 10 à 1000 cps initialement), l'écoulement dans le moule permet une bonne mouillabilité dans tous les renforts du moule assurant ainsi une pièce de bonne qualité. Évidemment, en fonction des procédés, les paramètres de mise en œuvre sont ajustés en conséquence.

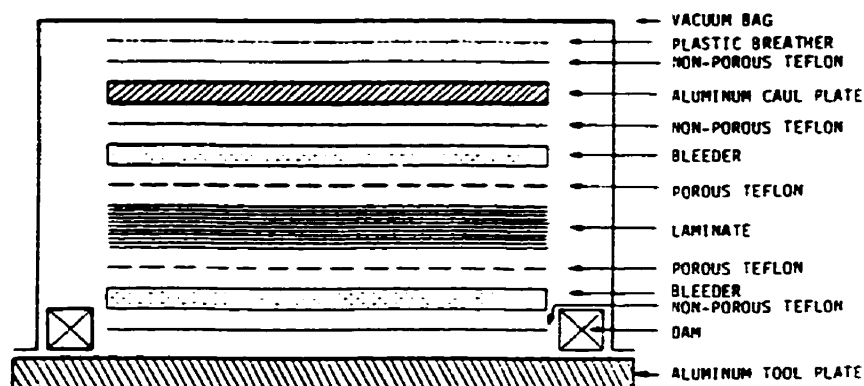
Au niveau des procédés de fabrication continue, on retrouve particulièrement la pultrusion, l'enroulement filamentaire et le moulage par stratification continue. La pultrusion est utilisée pour produire des profilés de section constante en continue. Ce procédé permet entre autres la fabrication de tuyaux, de tubes épais pleins ou évidés, de tiges, de feuilles plates et de différentes sortes de poutres. L'enroulement filamentaire est plutôt destiné à la fabrication, ou à la finition de corps axisymétriques. En effet, dans ce procédé, une bande de tissus (unidirectionnelle ou roving) imprégnée de résine s'enroule autour d'un mandarin en rotation tout en cuisant, permettant ainsi de saisir la forme des corps à fabriquer. Parmi les applications de ce procédé, on retrouve des essieux d'automobile, des pales d'hélicoptère, des bonbonnes d'oxygène, des oléoducs (pipe-line), des réservoirs sphériques à haute pression ainsi que de grands réservoirs

souterrains [1]. Il est par ailleurs à noter que dans ce cas, l'utilisation de tissus préimprégnés est possible dans le processus de fabrication, ce qui évite toute la phase d'imprégnation dans la chaîne d'étapes. Pour les deux derniers procédés ci haut, Mallick [1] illustre le détail associé à chacun à travers texte et images. Toutefois pour les deux procédés qui suivent, les concepts de préimprégnés et moulage compression interviennent, et dès lors une attention particulière leur est accordée.

### **1.2.1 Moulage au sac sous vide**

Principalement utilisé dans l'industrie aéronautique où la production à cadence élevée n'est pas de mise, le moulage au sac sous vide est destiné à la fabrication de pièces composites de haute qualité. Les matériaux utilisés dans ce procédé sont des préimprégnés partiellement cuits (B-stage). De plus, selon la perte de résine au moulage, le préimprégné contiendra un taux initial de fibres (généralement autour de 60 %vol.) qui permettra après moulage d'atteindre un composite à fractions massiques de chaque constituant telles que désirées. En effet, lors du moulage, une quantité de résine de l'ordre de 1 à 10 %, s'échappera du stratifié entraînant avec elle à la fois l'air emprisonné dans la structure et l'excès de solvants, ce qui présente entre autres l'avantage de réduire les microvides contenus dans le laminé. Si cette perte de résine est importante au niveau de l'assurance d'obtenir une meilleure qualité du stratifié final, il n'en reste pas moins que le contrôle du mûrissement de celle-ci est fondamental étant donné qu'il influence directement son écoulement. Le principe de ce procédé de formage est illustré à la figure 1.1. La surface du moule est recouverte d'un film de Téflon afin d'empêcher les risques de collage à l'endroit où sont déposés les différents plis de préimprégnés préalablement coupés selon la forme voulue puis empilés à orientations désirées. Après cette étape de stratification, un film de Téflon, une superposition de papiers absorbants ayant pour but de contenir l'excès de résine

échappée ainsi qu'une plaque métallique sont déposés. Le tout est recouvert d'une membrane résistante avant d'être hermétiquement scellé. L'ensemble est alors placé dans un autoclave à température contrôlée où la combinaison d'une pression externe qui sert surtout à la consolidation des différents plis et de l'aspiration dans le sac nécessaire à l'élimination de l'air et des volatils se combinent pour l'obtention d'une pièce stratifiée.



**Figure 1.1** : Schéma du procédé de moulage au sac sous vide (réf. 1).

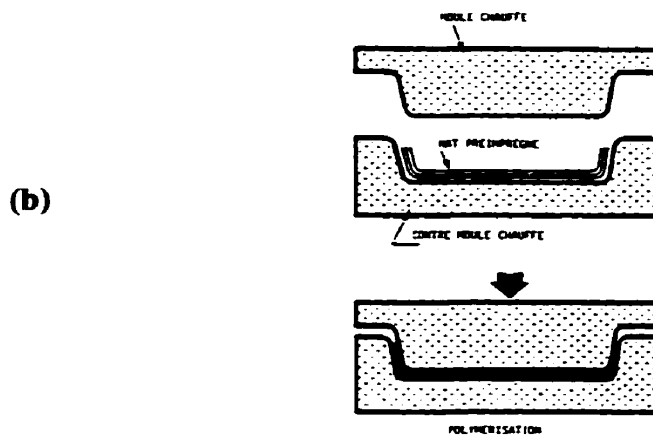
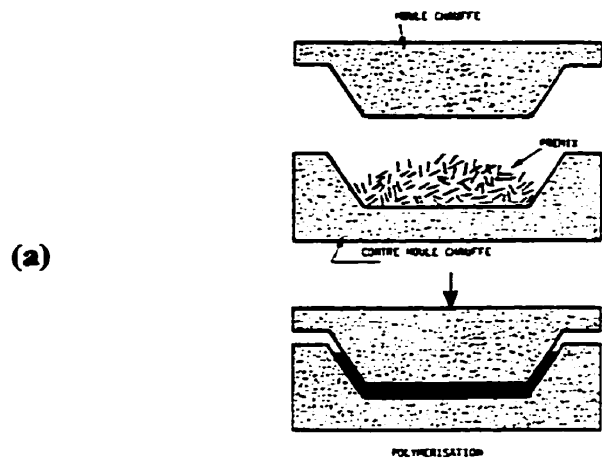
### 1.2.2 Moulage compression

Le moulage compression est un procédé largement utilisé, voir même le plus répandu au niveau de la fabrication de pièces structurales en automobile, à cause de son aptitude à produire des pièces de géométrie complexe avec un bon fini de surface et une cadence élevée. En effet, ce procédé qui peut être entièrement automatisé assure une production de haut volume de pièces composites.

Les SMC (Sheet Molding Compound) et BMC (Bulk Molding Compound) sont les principaux composites moulés par ce procédé bien que d'autres constituants comme les préimprégnés à fibres continues ou HPC (High Performance Compound) soient aussi largement utilisés.

Le moulage compression commence par la mise en place de plusieurs plis de SMC dans la cavité préchauffée du moule de manière à recouvrir une partie de la surface de celle-ci. Cette répartition de la charge diffère selon le cas de semi-produit utilisé, variant ainsi de 30 % (cas du BMC) à 60, 70 % (cas des SMC) jusqu'à près de 95 % (HPC) de la surface du moule. La partie mobile supérieure du moule est refermée rapidement jusqu'à atteindre la pression fixée. Au fur et à mesure que le plateau supérieur descend, la pression sur la charge augmente lui permettant alors de s'écouler et de remplir l'ensemble de la cavité du moule. Cette étape est cruciale car elle permet à la résine qui flue de transporter à l'extérieur l'air emprisonné et l'excès de solvants qui s'échappent. Selon les cas, des pressions variant de 1.4 à 34.5 MPa, et des températures de 100 à 160°C seront nécessaires pour assurer la finition de la pièce. Après un certain temps de cuisson précis, le moule s'ouvre et la pièce est démoulée à l'aide de tiges d'éjections. La figure 1.2 illustre le principe de moulage des divers préimprégnés ainsi que des prémix rencontrés.

Il faut noter que divers paramètres tels le degré de maturation de la résine, le pourcentage de fibres, la longueur d'écoulement, la complexité de la pièce, et autres, influencent directement sur le comportement au moulage, et dès lors, à cause de leur importance, certains de ces paramètres seront détaillés dans les paragraphes ultérieurs.



**Figure 1.2 : Description des moulages de (a) SMC/ BMC, et HPC (b) (réf. 2)**



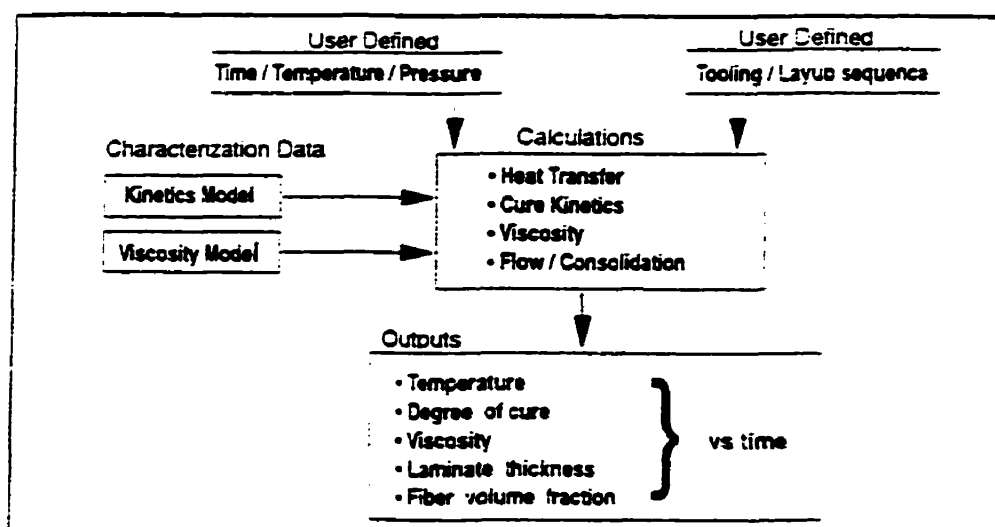
### **1.2.2.1 Influence des paramètres de moulage.**

Le moulage compression fait intervenir divers phénomènes complexes de transferts de chaleur combinés à des écoulements visqueux. Mallick [3] donne à ce sujet une revue complète de la compréhension de ces phénomènes d'écoulement et de cuisson lors du moulage compression des SMC. Il existe en fait deux sortes de facteurs qui affectent le moulage, soient, d'une part, la constitution même du préimprégné, et d'autre part le cycle de moulage. Dans le premier cas, tous les constituants du produit moulé en genre et en nombre, incluant tous les ingrédients de la résine, affectent la cinétique de cuisson tel que montré à travers les différentes sections de ce chapitre. Le cycle température / pression / temps quant à lui joue aussi un rôle prépondérant sur la cinétique de cuisson du composite et par le fait même sur les propriétés du stratifié final. Ce sont donc deux paramètres majeurs qui interagissent constamment lors du moulage.

Loos et Springer [4] ont développé un modèle théorique qui décrit les phénomènes thermomécaniques existant dans le moulage au sac sous vide et en ont démontré sa validité expérimentalement. Cependant, comme le modèle est basé sur des mesures expérimentales, chaque nouveau matériau doit être testé pour pouvoir développer une équation de sa cinétique de cuisson. Toutefois, en regard à ce dernier, il est possible de conclure que le flux de résine s'échappant des préimprégnés lors du moulage dépend de la pression maximale appliquée, de l'épaisseur de l'empilement, du taux de chauffe ainsi que du taux d'évolution de la pression. Ainsi une pression suffisante pour enlever l'excès de résine d'un empilement de 16 et 34 plis sera inadéquate pour éliminer l'excès de résine et compacter suffisamment les plis inférieurs d'un empilement en contenant 64. De même, si un taux de chauffe très élevé est imposé, la résine risque de se solidifier en surface trop rapidement, empêchant dès lors à l'excès de résine des autres plis de pouvoir s'échapper [1].

De la même manière que le moulage au sac sous vide, ces paramètres sont très semblables dans le cas du moulage compression. Par ailleurs, avec les SMC, à cause du fait que seule une portion de la surface du moule est recouverte, et que les formulations du composites ne sont pas les mêmes, d'autres considérations entrent en compte.

La recherche d'optimisation des conditions de moulage a conduit à la mise en place de divers logiciels de simulation numériques [5-11]. En combinant les résultats de ces derniers à des analyses expérimentales, il est possible de mieux comprendre et optimiser le moulage compression. Ainsi, Rau et al. [5] montrent le fonctionnement schématique d'un logiciel (figure 1.3) dont la simulation suit le modèle de Loss et Springer [4]. Ils arrivent donc à simuler la cuisson de la résine, la cinétique de réaction, l'évolution de la viscosité en fonction de la température et du degré de cuisson. Le logiciel génère des résultats tels que le cycle de cuisson température / pression / temps qui satisfait le degré de cuisson, et la fraction volumique requise des constituants.



**Figure 1.3 :** Représentation schématique du fonctionnement du logiciel de simulation CURE1 (réf. 1)

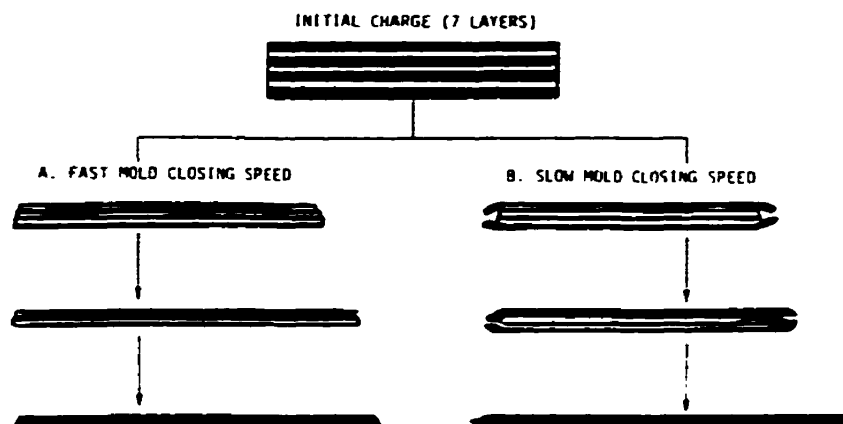
Toutefois des modèles de simulation comme ceux développés par Hamada et al. [6] ou Bailleul et al. [12] sont plus appropriés pour les SMC épais étant donné qu'ils tiennent compte de la génération exothermique de la réaction dans la simulation. En effet, dans les pièces épaisses en matériaux composites, un contrôle méticuleux des température d'opération est primordial étant donné que la chaleur dégagée par la réaction chimique de réticulation superposée à celle présente dans le moule peut mener à une dégradation des matériaux fabriqués. Dès lors, un tel outil permet de trouver rapidement un compromis entre l'augmentation de la température du moule afin d'activer la cuisson en vue d'accélérer la cadence de production, et la réalisation d'un produit non dégradé. Il est à noter que dans les deux cas cités un développement théorique des équations gérant la simulation est donné.

Au niveau de l'influence des additifs sur les formulations des SMC, on constate que l'incorporation de charges inertes (billes de verre, mica,  $\text{CaCO}_3$ ) aura pour effet de minimiser l'amplitude du pic exothermique tout en diminuant le temps nécessaire pour l'atteindre, ce qui réduit par conséquent le temps de cycle. Toujours dans cette optique de réduction de temps de moulage, il est aussi possible de préchauffer la charge jusqu'à l'état de prégel avant de l'introduire dans le moule et finir la cuisson dans celui-ci en le refermant à vitesse élevée. De plus cette technique présente l'avantage de diminuer les gradients de température lors du moulage et donc d'engendrer des pièces exemptes de contraintes thermiques résiduelles. Cela est particulièrement intéressant dans le cas de pièces épaisses. White et Al. [13] sont même allés jusqu'à précompacter des préimprégnés à l'état de prégel avant de les mouler (sac sous vide) et sont arrivés à des pièces finales non seulement exemptes de contraintes thermiques, mais présentant un taux de vide inférieur à ceux obtenus sans compactage initial.

Murayama et al. [14] se sont intéressés à l'effet du taux de fibres sur la cinétique de cuisson de composites verre/résines phénoliques. En fait, bien que beaucoup de recherches aient été effectuées sur la cuisson des composites thermodurcissables, peu se

sont penchées sur cet aspect qui demeure peu connu. L'étude [14] indique, dans le cas présent du moins, que le taux de fibres affecte la cinétique de cuisson (mesurée par DSC) sans pour autant agir sur l'énergie d'activation de l'augmentation de la viscosité. L'addition de fibres augmente le pic de réaction dans un essai non isotherme et ralentit la cuisson isotherme. Le modèle empirique développé par les auteurs [14] pour tenir compte de ces facteurs reste toutefois à améliorer car il ne représente que grossièrement la réalité expérimentale.

La température du moule et la vitesse de fermeture sont deux paramètres intimement liés. En effet, au fur et à mesure que la température augmente, le phénomène de réticulation de la résine a lieu plus rapidement. Dans le cas d'un SMC mûri au MgO, au début du cycle de cuisson, la structure basée sur les liens thermo-réversibles se détruit diminuant ainsi la viscosité, ensuite augmente à cause de la formation du réseau tridimensionnel qui prend le relais. Si ce gel prématuré du réseau prends place trop rapidement, à l'extrême, le matériel n'aura pas le temps de fluer et donc de remplir la cavité du moule. Des situations intermédiaires seraient caractérisées par la présence de porosités tels des microvides sur la surface de la pièce (air ou solvants emprisonnés), par des fissures interlaminaires ou par des distorsions de la pièce. La figure 1.4 montre des cas où l'impact de la vitesse de moulage est mise en évidence. Il est possible de constater qu'à des vitesses de fermeture rapides du moule, l'empilement de SMC fluera uniformément, indépendamment de l'épaisseur de celui-ci, menant à la formation équilibrée de la pièce. Au contraire, si la vitesse est lente, l'épaisseur des plis prend une importance considérable étant donné que ceux situés en surface seront affectés par une baisse de viscosité initiale alors que l'état du coeur sera encore inchangé. Dès lors, ces derniers glisseront sur le corps de la structure avant de réticuler prématurément. Conséquemment à ce phénomène, des déformations plus importantes en surface seront présentes et des distorsions du produit final en résulteront. Afin d'éviter ces problèmes, pour obtenir des pièces de bonne qualité, une vitesse de fermeture rapide est préconisée [15].



**Figure 1.4:** Ecoulement des différents plis d'un SMC lors du moulage compression à (a) haute vitesse de fermeture du moule et (b) basse vitesse de fermeture du moule. (réf. 1)

### 1.3 LES PRÉIMPRÉGNÉS

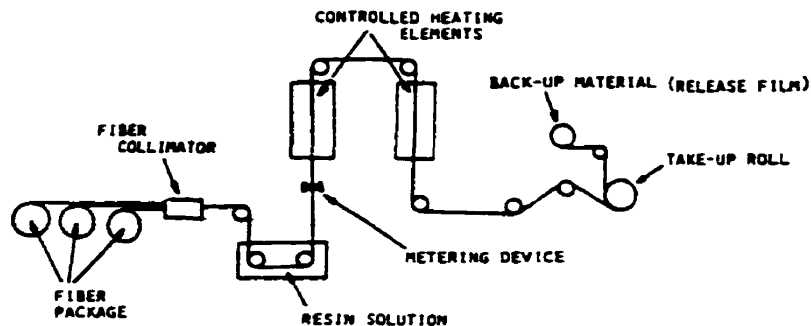
Les préimprégnés sont en fait des semi-produits composés d'un renfort de fibres (mat, fibres coupées ou continues) imprégnés d'une résine généralement catalysée et retardée. Le préimprégné est placé entre deux feuilles de polyéthylène et enroulé afin d'être stocké dans une pièce à température contrôlée ou il subit l'opération de mûrissement. Les détails associés à cette étape seront abordés ultérieurement, et ce plus spécifiquement dans le cas des préimprégnés verre/polyester. La figure 1.5 illustre d'ailleurs le principe de mise en oeuvre des préimprégnés.

Au niveau du moulage compression, on retrouve principalement deux sortes de préimprégnés, les SMC (Sheet Molding Compound) et les HPC (High Performance Compound). Les BMC (Bulk Molding Compound) sont aussi destinés à ce genre de mise en forme. Dans le premier cas, il s'agit de tissus (en général du mat de verre ou du

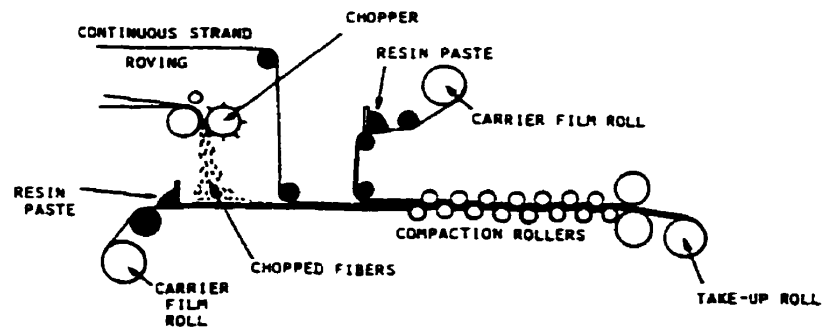
roving coupé) préimprégné d'une résine catalysée et retardée, livrée en rouleau entre deux feuilles de polyéthylène, alors que le BMC est un prémix, c'est à dire un mélange de résine catalysée et de fibres coupées. Les SMC contient un taux massique de verre assez faible, de l'ordre de 30 %, de même que la résine le reste étant constitué de charges. Quant au HPC, ils sont plutôt constitués de la superposition de tissus formés de fibres continues (à orientation variables selon les cas) et coupées (mat), imprégné d'une résine catalysée et retardée. Parmi ces derniers, des variantes comme les XMC et les RMC permettent d'englober une large gamme de renforts utiles au moulage compression mais qui présentent une différence notable par rapport aux SMC, particulièrement au niveau des propriétés mécaniques et surtout en rigidité. C'est d'ailleurs afin de combler l'écart de ces propriétés mécaniques entre les SMC et les composites à fibres continues que la génération de préimprégnés HPC a vu le jour [16]. Dans le cas des HPC, et surtout dans celui des préimprégnés à fibres exclusivement continues, où des résistances importantes sont nécessaires, le taux de fibre est très élevé, variant de 50 % à 80 % massique. Avant d'aller plus loin, il s'agit de voir en détail ce que sont les préimprégnés, d'ailleurs largement connus sous l'appellation " prepregs ", leurs méthodes de mise en oeuvre, et les applications auxquelles ils sont destinés.

### **1.3.1 Mise en oeuvre des préimprégnés**

Le procédé utilisé pour la fabrication des préimprégnés à fibres continues est conceptuellement simple, il exige cependant la maîtrise de différents paramètres de mise en oeuvre (vitesse d'enroulement du tissu, quantité de l'apport de résine, température d'imprégnation, distance entre les rouleaux imprégneurs, ...) qui déterminent la mouillabilité du préimprégné, son épaisseur et son taux de fibres.



**Figure 1.5:** Procédé industriel de fabrication de préimprégnés (réf. 1)



**Figure 1.6:** Procédé de fabrication de préimprégnés à fibres courtes: SMC (réf. 1)

Les tissus utilisés pour la fabrication de préimprégnés peuvent varier considérablement. En effet, qu'il s'agisse de fibres coupées, mat, continues ou multidirectionnelles, le procédé reste sensiblement le même. Cependant, pour des fibres coupées, le procédé d'imprégnation varie sensiblement par rapport à celui illustré à la

figure 1.5. En effet, dans ce cas, la figure 1.6 est plus appropriée. Enfin, toujours au niveau des SMC, il serait intéressant de noter la présence d'un nouveau concept de mise en oeuvre qui permet la fabrication de préimprégnés épais, le TMC® (Thick Moulding Compound) [17]. En fait, ce procédé décrit en détail en annexe A permet de fabriquer directement des préimprégnés d'une épaisseur maximale de 50 mm. tout en assurant une mouillabilité excellentes des fibres, évitant, ou du moins minimisant ainsi, les manipulations d'empilement des couches lors de la stratification. Ce procédé permet donc à la fois d'obtenir des caractéristiques mécaniques plus élevées que les SMC traditionnels tout en minimisant le temps de stratification et les coût qui y sont associés. Une autre façon d'augmenter les propriétés mécaniques dans les SMC est apportée par Vyakamam et al. [18] qui ont développé une technique d'alignement des fibres coupées par addition d'un champ électrique lors de la mise en oeuvre de préformes. Cette technique permet d'augmenter le module en traction de 61 à 97 % et la contrainte ultime de 58 à 86 % dépendamment de la longueur des fibres dans le stratifié testé. Dans tous les cas (SMC, BMC, HPC), la procédure d'imprégnation reste sensiblement la même. En effet, la formulation de résine qui sert à imprégner le tissu est complète, en ce sens qu'elle possède à la fois le bon montant d'accélérateur, de catalyseur ainsi que tous les additifs (agents de mûrissement, charges, pigments). Le semi-produit est alors recouvert de deux films de polyéthylène préalablement enduits d'agent démoulant assurant ainsi un pelage propre et facile avant usage.

Le rouleau de préimprégné alors prêt à être entreposé dans une pièce à température contrôlée peut subir une opération de mûrissement (accélérée ou non) pendant un temps précis de manière à augmenter fortement la viscosité de la résine ( $\approx 10^6$  poises) à la suite d'une réaction chimique thermo-réversible entre celle-ci et les agents de mûrissement [19], c'est un état appelé le B-stage. Toutefois cette opération de mûrissement reste très importante car elle détermine le comportement en stockage du préimprégné. En effet, une résine trop fluide continuera à fluer lors de l'entreposage (créant ainsi une distribution non uniforme du taux de verre dans les rouleaux) alors



qu'une cuisson trop importante amorcera la réaction de réticulation de manière précoce rendant ainsi inadéquat pour utilisation le préimprégné. Dès lors, un stockage au congélateur permet de minimiser, voir éviter tout ces inconvénients, particulièrement ceux reliés à une cuisson prématurée de la résine. Le semi-produit doit pouvoir rester ainsi sans subir de modifications importantes notamment de viscosité, d'où une grande souplesse d'utilisation pour le transformateur.

Enfin, en ce qui a trait à l'imprégnation à base de résines thermodurcissables, précisons qu'il en existe en fait deux types principaux, l'imprégnation à chaud (hot melt application) et l'imprégnation à base de solvants (solvent application). Dans le premier cas, tel qu'illustré à la figure 1.5, la résine est liquide à la température ambiante ou peut le devenir par un chauffage mineur afin d'imprégner le tissu. Par contre, dans le cas de l'imprégnation avec solvant, la résine est à l'état solide et ne peut se diluer par activation de chaleur. Dans ce cas, l'addition de solvant à la solution de résine permet de liquéfier le mélange et ainsi assurer l'imprégnation. Dans cette application, la plupart des solvants sont éliminés dans l'opération de préchauffage rendant ainsi le préimprégné non collant après l'opération de B-stage.

Pour les préimprégnés à base de résines thermoplastiques, l'imprégnation comme telle est à la fois différente et beaucoup plus compliquée que dans le cas des résines thermodurcissables, notamment à cause de la viscosité élevée à gérer. Cependant diverses techniques, énumérées par Mallick [1], sont employées pour incorporer la résine dans les fibres. L'imprégnation à chaud est particulièrement adaptée pour les thermoplastiques semi cristallins (PEEK, PS,...) ou les polymères amorphes pour lesquels la présence de solvants est inutile. L'imprégnation par mise en solution de la résine à l'aide de solvants est aussi une avenue largement utilisée et destinée aux polymères généralement amorphes pour la production de préimprégnés souples. L'élimination de l'excès de solvants lors de la fabrication de la pièce à partir de ces derniers est cependant une étape cruciale. L'imprégnation liquide est basée sur

l'utilisation de monomères ou prépolymères à basse masse moléculaire pour enduire les fibres. La technique d'empilement est plutôt quant à elle employée pour les tissus comme les mat ou les "woven fabrics" où lors du chauffage la feuille de thermoplastique fond et s'incorpore dans les interstices du tissu. En ce qui a trait au procédé de tissage simultané de fibres, comme son nom l'indique, il s'agit dans ce cas de tisser les filaments thermoplastiques avec le renfort utilisé, et ce de diverses manières possibles (mélange des deux fibres dans les mèches, tissage simultané, enroulement des mèches de fibres avec des filaments thermoplastiques). Enfin, la dernière méthode consiste à saupoudrer un renfort avec un thermoplastique à l'état solide et poudreux. Une fois totalement recouvert, le renfort est introduit dans un four qui fera fondre le polymère et permettra ainsi l'imprégnation de la fibre sur la surface.

L'optimisation des paramètres de mise en oeuvre associée à ces diverses techniques, évidemment chacune mieux appropriées à un cas qu'à l'autre, est en constante évolution. Ainsi, Shonaike et Matsuko [20] mettent en évidence l'influence des paramètres d'imprégnation (temps d'imprégnation, et de refroidissement) sur les propriétés mécaniques (Contrainte et module en flexion) et la morphologie de composites verre (R et G) et matrice thermoplastique. On voit dans ce cas, entre autres, une augmentation de ces propriétés en fonction du temps d'imprégnation, et ce jusqu'à atteinte d'un plateau. De même, des photographies au microscope électronique indiquent une diminution marquée de la quantité de micro-vides dans les éléments fabriqués avec un temps d'imprégnation plus élevé, alors que la vitesse de refroidissement n'affecte que peu ce paramètre. D'autre part, Shonaike et al. [21] ont étudié sur une base comparative l'effet de ces diverses méthodes d'imprégnation sur les propriétés mécaniques en flexion des stratifiés qui en résultent.

### 1.3.2 Les renforts dans les préimprégnés

La plupart des renforts (verre, carbone, aramide, polyéthylène de haute densités (UHMWPE)...) sont utilisés pour fabriquer des préimprégnés [22]. En fait, si l'utilisation des fibres de carbone est largement répandue dans les applications aérospatiales et médicales, ou dans les articles de sports, les fibres aramides et UHMWPE sont plutôt destinées à tout ce qui a trait au blindage. Les préimprégnés à base de fibres de verre trouvent de multiples applications, entre autres, au niveau des constructions marines et automobiles mais demeurent le plus utilisés (à peu près 40% de la production totale) pour la fabrication de circuits électroniques. Des préimprégnés à base de fibres textiles (Nylon) existent aussi mais restent peu communs à cause de leur utilisation marginale.

Les renforts peuvent être sous forme de fibres unidirectionnelles ou tissés (satin, roving, tafetas,...) sous forme de rouleaux de tissus déjà commercialisés, et dont les largeurs typiques varient entre 24 et 60 pouces [22]. Les mats sont moins utilisés à cause du fait qu'ils présentent, ne serait-ce que par leur composition, une variation plus grande de densité surfacique et que les fils de maintien (les stiches) qui tiennent le tissu sont non seulement sensibles à l'action des solvants contenus dans la résine mais aussi à la hausse de température lors de l'étape de B-stage, ce qui les dégrade. Cette action vient alors éventuellement perturber le mélange de résine et influencer la combinaison fibres/matrice. Par contre, les tissus multidirectionnels (qui consistent à la superposition de fibres orientées différemment et tenus ensemble par fils de maintien (stiches) sont de plus en plus utilisés à cause du double avantage qu'ils présentent. En effet, d'une part ils minimisent le temps de stratification étant donné que grâce à leur structure une partie du travail a déjà été accompli, alors que d'autre part, les fils de maintien (si résistants à l'action des solvants) peuvent apporter une résistance supplémentaire dans la troisième dimension (perpendiculaire au plan des fibres) [22]. Évidemment, des

précautions supplémentaires seront nécessaires pour assurer une bonne mouillabilité à ces tissus à cause justement de leur structure épaisse et difficile à pénétrer.

### **1.3.3 Les résines utilisées dans les préimprégnés**

La plupart des résines thermodurcissables ainsi que quelques résines thermoplastiques sont utilisées dans les préimprégnés. Cependant l'époxyde reste la plus courante probablement à cause de l'utilisation majeure des préimprégnés dans les domaines aérospatiales, aéronautiques, sportifs et électroniques (PCB) où cette résine répond parfaitement aux critères de design où la résistance chimique et la tenue en température s'allient aux propriétés mécaniques désirées. Par ailleurs, cette résine trouve aussi des débouchés importants dans les préimprégnés destinés à des applications marines, faisant ainsi concurrence aux résines polyester et vinylester.

Les résines phénoliques sont pour leur part plus utilisées dans des applications où la tenue en température est importante. On les retrouve ainsi dans les intérieurs d'avion (pour la résistance au feu), sur les têtes de missiles et autres. Par ailleurs, parmi ces dernières, en plus de pouvoir travailler dans une plage de températures entre 288 et 316° C, le PMR et l'ACTP montrent une excellente stabilité face à une attaque de thermo-oxydation et ne subissent une perte de poids que de 20 % après une période de 1000 heures à 316°C dans un écoulement d'air [23].

Les résines Polyester et Vinylester sont principalement utilisées dans les préimprégnés destinés à la fabrication de tubulures (cannes à pêche, pôle de ski, ...) [22]. Ces résines se retrouvent aussi communément dans les applications marines. Il faut toutefois noter que ces dernières sont souvent ajoutées de styrène lors de la mise en oeuvre, afin d'en diminuer la viscosité et de permettre ainsi une meilleure mouillabilité des tissus. Toutefois, à cause de son double rôle, solvant et agent de réticulation,

l'élimination adéquate du styrène est critique étant donné qu'elle détermine les caractéristiques ultérieures du stratifié. En effet, trop de styrène dans la matrice implique une fluidité excessive lors du moulage (en plus des évaporations nocives) alors qu'un manque de celui-ci, bien qu'il permette un touché plus agréable du préimprégné, entraînera une cuisson incomplète à cause du nombre de sites de réticulation inactivés. La résine polyester (UP) faisant l'objet principal de ce mémoire, une attention particulière lui sera portée, et dès lors, tous ces mécanismes de solidifications seront abordés en détail.

D'un autre côté, bien qu'elles ne soient pas aussi largement utilisées que les résines thermodurcissables, certaines résines thermoplastiques sont utilisées dans les préimprégnés destinés à des applications où particulièrement la ténacité et la résistances aux solvants sont de mise. De plus, il est à noter que la plupart des résines thermoplastiques utilisées sont dites de hautes performances, tels que le PEEK (Polyether Ether Ketone), le PPS (Polyphenylene Sulfide) ou le PEI (Polyetherimide) qui compétitionnent parfaitement l'époxyde, au niveau des tenue en température du moins. D'ailleurs, le PEEK est porté à remplacer l'époxyde dans divers applications aérospatiales, notamment grâce à sa ténacité exceptionnelle (50 à 100 % fois plus importante que l'époxyde) ainsi que son absorption d'eau très faible [1]. Enfin, à cause justement du fait qu'elles soient thermoplastiques, ces résines sont quasi insensibles à la durée de stockage et permettent des réparations faciles (par simple chauffage) de stratifiés.

#### **1.3.4 L'utilisation des préimprégnés**

Les préimprégnés se retrouvent, tel que mentionné brièvement jusqu'ici, dans des applications aussi diverses que variées. En effet, dépendamment des types de renforts et de matrices utilisées, les préimprégnés sont destinés à des constructions très élaborées

(aéronautique, aérospatial, médical) ou a des produits moins technologiques (bateaux, pôle, carrosseries, ...). Cependant il existe une marge importante au niveau des prix de ces derniers surtout lorsque l'on passe d'un SMC à un HPC. En effet, de par leur utilisations ultérieures dans des domaines où les propriétés mécaniques sont très importantes, les HPC, et plus particulièrement les préimprégnés à fibres exclusivement continues sont fabriqués à partir de fibres nobles (Carbone, Kevlar,...). On retrouve donc ces derniers dans divers pièces structurales d'avions ou d'engins spatiaux où le gain en poids est primordial, dans les produits militaires (tête de missiles, blindage,...), mais aussi dans l'industrie automobile de pointe. La majeure partie de la productions de préimprégnés (40 %) reste toutefois exploitée en électronique pour la fabrication de cartes de circuits imprimés (PCB).

Les SMC quant à eux sont beaucoup plus disponibles sous forme verre/polyester et sont alors exploitables à plus grande échelle que ce soit dans la fabrication de carrosseries de voitures et camions, de containers, d'embarcations nautiques, de meubles, ou autres. Cependant, un semi-produit qui allierait à la fois les propriétés mécaniques d'un composite haute performance et le coût associé à un SMC n'est pas encore largement répandu sur le marché. Une première avancée dans le domaine a été introduite par la présence de HPC [16], mais la présence d'autres types de préimprégnés intermédiaires font encore leur apparition. Il n'en reste pas moins que l'avenir des préimprégnés est assuré dans de multiples applications nouvelles tels que la consolidations de ponts, de structure bétonnées, dans le remplacement de poteaux téléphoniques, et dans de nouvelles applications marines. Par ailleurs, pour accentuer cette pénétration du produit sur le marché des composites, la nouvelle génération de préimprégnés présentera des avantages comme ceux d'avoir une vie importante dans des conditions de stockage à la température ambiante, d'être moulable à de basses températures et par la seule action de lampes (catalyseurs UV), ou encore par des presses de faibles tonnage dans le cas des LPMC (Low Pressure Molding Compound).

Par ailleurs de nouvelles techniques sont actuellement en cours de développement pour pouvoir réutiliser les découpes de préimprégnés (cut-back) résultantes de la fabrication des pièces composites en aéronautique et en aérospatial. En effet, en dépouille, jusqu'à 40 % de ces préimprégnés à fibres de carbone peuvent être jetés, ce qui est inacceptable autant en terme de coût qu'en termes environnementaux. Dès lors, Michaeli et al. [24] ont démontré qu'il est possible de recycler ces préimprégnés en les découpant et en y incorporant des charges afin d'obtenir un produit semblable au SMC, BMC qui assurent de bonnes caractéristiques au niveau moulabilité, pégiosité et propriétés mécaniques. Les stratifiés obtenus à partir de ces SMC présentent des caractéristiques mécaniques bien supérieures ( $\sigma_u = 200$  Mpa et  $E = 30$  GPa) aux SMC traditionnels, notamment grâce aux propriétés des fibres de carbone. Cette avenue permet la mise en marché de nouveaux produits performants, mais sa rentabilité reste toutefois à améliorer.

### **1.3.5 Contrôle des préimprégnés**

Le contrôle des préimprégnés est une étape extrêmement importante dans le processus de fabrication des stratifiés car elle permet de déterminer les caractéristiques physico-chimiques du produit et donc d'assurer des pièces moulées tels que désirées. Les facteurs à évaluer tels que le vieillissement de la résine, son taux massique dans le préimprégné et sa réactivité, les taux de charges et de solvants ou autres affectent en effet non seulement le comportement au moulage, mais aussi les propriétés mécaniques du stratifié qui en résultent. Parmi les tests de contrôle qualité des préimprégnés on retrouve différentes procédures dont les plus courantes sont normalisées tel qu'indiqué ci dessous :

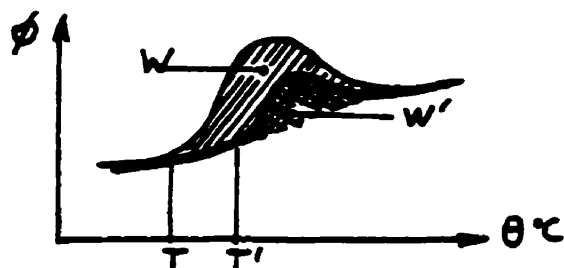
- Taux de résine (ASTM D3529) ;
- Teneur en matières volatiles (ASTM D3530) ;

- Écoulement de la résine (ASTM D3531) ;
- Temps de gel (ASTM D3532).

Il est toutefois à noter que les tests visant à déterminer les caractéristiques du préimprégné vont être sensiblement différents en fonction de la nature du renfort, et de la présence de charges. Cependant, dans tous les cas, des analyses thermiques de cuisson viendront définir l'état de la résine alors que des manipulations de calcination et dissolution seront nécessaires pour quantifier le taux de chacun des constituants. Les mesures de pégosité (tackiness) associées aux tests cités précédemment permettront de quantifier l'aptitude au moulage du préimprégné.

Différentes techniques et manipulations sont donc nécessaires pour cerner l'état du préimprégné. Cependant, lorsqu'il s'agit d'étudier le vieillissement de celui-ci, des essais de réactivité associés un contrôle par simulation de cuisson sont préconisés. Deux techniques sont disponibles, d'une part, le contrôle de réactivité d'une résine d'un préimprégné peut être obtenu par DSC (Differential Scanner Calorimeter). Dans ce cas, le flux de chaleur dégagé par la polymérisation de quelques grammes de préimprégné est enregistré. L'énergie  $W$  dégagée est calculée en joules par gramme (J/g) de matière essayée par intégration de la courbe. Cette énergie dégagée  $W$  est une caractéristique du matériaux. Si le préimprégné ou la résine a vieilli, c'est à dire est polymérisée par l'action conjuguée du temps et de la température de stockage, il est certain qu'un essai de DSC révélera un pic exothermique amoindri et une énergie dégagée  $W' < W$  ( $W$  étant l'énergie dégagée par la polymérisation d'un préimprégné frais) [25]. La figure 1.7 illustre ce phénomène permettant aussi de remarquer que la température de début de polymérisation est déplacée de  $T$  à  $T'$ , c'est à dire accrue par le vieillissement.





**Figure 1.7 :** Influence du vieillissement sur la réactivité. Etude par DSC (réf. 25).

L'autre approche basée sur le contrôle de simulation par cuisson peut être effectuée par deux types d'appareils, dont le principe reste le même. Le contrôle du préimprégné a lieu par cuisson à la température d'emploi tandis que s'effectue simultanément l'enregistrement de l'évolution de la raideur au cours du temps. Dans le cas du KINEMAT les éprouvettes sont tordues alors que pour le VANHOGRAPHE elles sont fléchies. Le schéma et fonctionnement de ces appareils sont donnés respectivement dans les ouvrages identifiés par les numéros de référence [25] et [2]. Dans ces deux cas l'acquisition de données s'effectue pendant que l'éprouvette de préimprégné est soumise à un cycle de températures définies. La simulation de cuisson permet de distinguer le stade de fluidification de la résine, suivi de l'évaporation des solvants, le stade de gélification (le préimprégné ne flue plus) et enfin le plateau indiquant que le matériau est polymérisé et n'évolue plus. Le temps de gélification qui correspond au début de la formation d'un réseau tridimensionnel dans la résine est une caractéristique du préimprégné et peut servir à son contrôle. A cet effet, il est à noter que la réactivité de la résine vieillie est inférieure à celle de la résine non vieillie. En fait cela s'explique par le fait qu'un préimprégné est plus vite raidi sous l'influence de la cuisson étant donné que le vieillissement au cours du stockage a formé une grande partie des enchevêtrements macromoléculaires [25].

Cette technique de sollicitation dynamique du préimprégné semble plus appropriée que les essais de DSC, HPLC, temps de gel ou longueur d'écoulement (flow test) pour déterminer le comportement au moulage d'un préimprégné vieilli. En effet, comme l'illustrent D'Andrea et al. [26], il est possible d'appliquer le cycle de cuisson réel du préimprégné et d'en analyser la réponse pour optimiser le temps de mise en pression et autres.

## **1.4 LE MÛRISSEMENT DES RÉSINES**

Un aspect majeur du vieillissement des préimprégnés se retrouve dans la capacité de contrôler le mûrissement de ces derniers afin d'optimiser la maturation du mélange de résine en vue d'obtenir un semi-produit agréable au touché, à pégosité contrôlée, aisément manipulable et présentant des caractéristiques de moulage recherchées. En effet, la résine doit être extrêmement visqueuse (de l'ordre de  $10^6$  cps) dans le préimprégné et doit pouvoir se liquéfier sous l'action de chaleur lors du moulage afin d'assurer un produit final exempt de défauts. En fait, le mûrissement des résines est une étape de cuisson préalable du mélange qui permet à celle-ci d'atteindre le B-stage, c'est à dire un stade où la viscosité augmente fortement faisant ainsi passer la résine à l'état de gel.

Divers additifs incorporés dans la résine permettent d'accélérer ce processus de gélification, c'est à dire d'augmenter la viscosité de la résine à température ambiante. Les processus de mûrissement sont divers mais restent cependant classifiés en deux grandes familles, à savoir, les mûrissements par voies physique et chimique. Dans les deux cas, l'additif et la résine se combinent afin de créer des liens thermoréversibles qui vont augmenter la viscosité du mélange jusqu'à des valeurs escomptées, sans pour autant initier le processus de réticulation. Mais avant de pouvoir maîtriser la connaissance

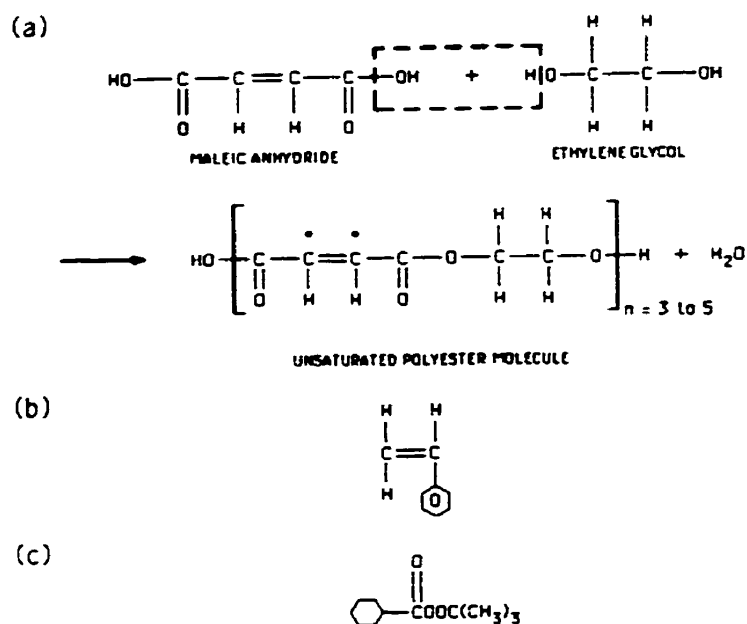
relative aux différents processus complexes de mûrissement, il est préférable de cerner le rôle des acteurs qui interviennent au sein de celui-ci. A cet effet, une revue sur les résines polyester insaturées (UP) et leur chimie est donnée ultérieurement. Par la suite, des notions relatives aux différentes techniques de mûrissement par voies chimiques, particulièrement avec du MgO, et par voie physique, avec du Crystic, seront expliquées selon divers scénarios. Enfin, le type de mûrissement sera exploitée en terme d'influence sur le moulage et les propriétés mécaniques des stratifiés qui en résultent.

#### **1.4.1 Les Polyesters insaturés (UP)**

Les résines polyester insaturées (UP: Unsaturated Polyester) sont les résines les plus utilisées. En effet, elles rentrent dans la fabrication de 95 % des composites thermo-durcis renforcés (TDR) [2], ce qui dénote leur importance prédominante au sein des composites. Les paragraphes ultérieurs mettront en évidence la description, la chimie et les propriétés de ces dernières.

Les résines polyester sont le résultat d'une polycondensation entre des polyacides ou anhydrides d'acide et un polyalcool. Si l'anhydride est insaturé, c'est à dire qu'il comporte des doubles liaisons éthyléniques, le polyester en contiendra aussi et sera dit insaturé (figure 1.8-a-). Des acides saturés tels que les acides isophtaliques ou orthophtaliques sont ajoutés pour modifier la structure chimique entre les sites de liaisons mais ne contiennent aucune liaisons double C=C. La résine ainsi obtenue par l'industrie chimique est le plus souvent solide et elle est mise en solution dans des solvants comme le styrène (figure 1.8-b-), de manière à obtenir une résine visqueuse prête à l'emploi pour stratification. Ce diluant contient aussi des liaisons doubles C=C et agit d'une part à titre de solvant, et d'autre part en tant qu'agent de réticulation en activant les points d'insaturation des molécules polyester (représentés par l'astérisque sur la figure 1-8). D'autres diluants tels le méthacrylate de méthyle, l'acétate de vinyle, le

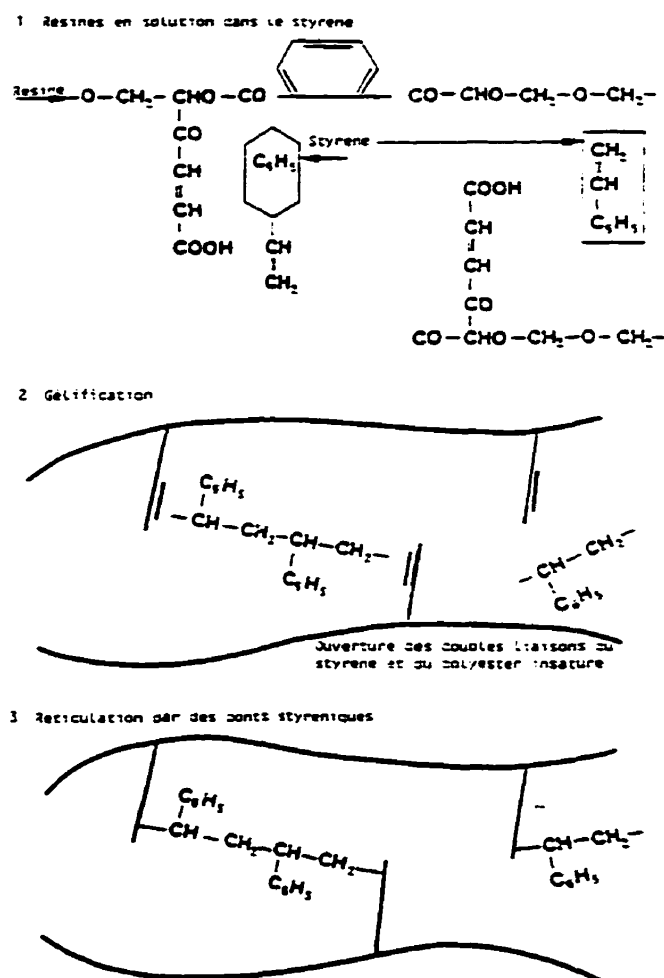
phtalate de diallyle, ou le cyanurate de triallyle sont aussi utilisés, chacun en vue d'optimiser une propriété particulière. Par la suite une quantité minimale d'inhibiteur tel que l'hydroquinone ou le benzoquinone est ajoutée à la solution afin de prévenir une éventuelle polymérisation durant le stockage.



**Figure 1.8 :** Principaux ingrédients entrants dans la formulation d'une matrice polyester thermodurcissable. (a) Molécule de polyester insaturée. (b) Molécule de styrène. (c) Molécule de t-Butyl perbenzoate (tBPB) (réf. 1).

Enfin, au moment de l'emploi, la réaction de cuisson des résines polyester est amorcée par l'ajout d'une quantité faible (1 à 2 % en masse) de catalyseur et éventuellement d'accélérateur. S'il est présent, l'accélérateur est mélangé en premier puis le catalyseur est additionné. Cette étape est cruciale car mélanger les deux produits simultanément pourrait mener à une explosion ! Les catalyseurs UP sont généralement

des peroxydes organiques (figure 1.8-c-). Sous l'application de la chaleur, de rayonnement (UV ou  $\gamma$ ), ou simplement de l'accélérateur, dépendamment de son type, le catalyseur libère ses radicaux libres qui communiquent leur énergie aux solvants. Cet apport d'énergie ouvre les doubles liaisons C=C du solvant, qui à leur tour vont se joindre aux molécules de polyester aux différents points d'insaturation et ainsi former un réseau de liaisons tridimensionnel. Le résultat s'exprime par une résine polyester à l'état solide. La figure 1.9 illustre le scénario des diverses réactions menant à la formation de ce produit final.



**Figure 1.9 :** Représentation schématique de la réticulation des polyesters (réf. 2).

Les propriétés mécaniques des résines polyester vont varier en fonction de la formulation de celles-ci, mais aussi en fonction de la cuisson à laquelle elles sont soumises. Ces deux aspects sont intimement liés et interdépendants étant donné qu'ils s'influencent mutuellement. Le tableau 1.1 dresse toutefois un portrait global des propriétés mécaniques des résines polyester rencontrées, des plus souples aux plus dures et fragiles. Par la suite, les divers paramètres qui affectent les propriétés de ces résines sont abordés.

Tableau 1.1 : Propriétés typiques d'éprouvettes en résine polyester thermodurcissables à 23°C (réf. 1).

Specific gravity	1.1-1.4
Tensile Strength, MPa (psi)	34.5-103.5 (5000-15,000)
Tensile Modulus, GPa ( $10^6$ psi)	2.1-3.45 (0.3-0.5)
Elongation, %	1-5
HDT, °C (°F)	60-205 (140-400)
Cure shrinkage, %	5-12

Les acides saturés tels que les acides isophtaliques ou orthophtaliques ajoutés à la résines vont considérablement influencer celle-ci. En effet, au niveau de la cuisson, des analyses thermogrammes de DSC (Differential scanner calorimeter) mettent en évidence une différence dans la cinétique de cuisson. La résine UP dite "Iso" est plus exothermique que la résine dite "ortho", et son dosage catalytique doit donc être de ce fait parfaitement contrôlé afin d'éviter des surchauffes et les conséquences qui y sont associées. Ceci est d'autant plus vrai que tous les gels coat sont à base de résine isophtaliques et que leur rôle d'agent barrière de la structure du composite est déterminant dans la vie du matériau, surtout lorsque celui-ci évolue dans un milieu marin (phénomène d'osmose) [27]. Par ailleurs, la résine isophtalique bien que plus coûteuse que celle du type orthophtalique, présente une supériorité dans des domaines tels que la reprise d'humidité, la limite de fatigue, le fluage et le vieillissement [2].

Le taux de solvant est un paramètre déterminant dans le contrôle des résines. Le cas du styrène, qui est le plus utilisé des diluants à cause de son rapport qualité prix, est illustré par Supene et al. [28] sur le plan de la cinétique de cuisson. Ces auteurs ont étudié l'effet de l'aspect moléculaire de la résine, de la proportion de styrène et de la miscibilité des composantes sur le temps de gel des résines polyester. Les auteurs n'abordent pas le problème de la cinétique de cuisson des UP de la même manière que certains modèles mathématiques déjà existants, tel l'équation de Kamal [29], les modèles de diffusion [30] ou encore les modèles mécanistiques [31-32]. En effet, contrairement à l'approche de Supene et al. [28] qui préconisent un mécanisme de gel successif, ces modèles ne basent pas leur simulation sur la cinétique d'évolution de la viscosité et la solidification du produit. Dès lors, ici, quatre stades distincts dans le processus de gélification sont discernables:

*Stade I: Induction:* Quand la réaction commence, tous les radicaux libres formés à partir de l'initiateur sont immédiatement consommés par l'inhibiteur préalablement ajouté.

*Stade II: Formation de microgels:* À cause de la forte réaction intramoléculaire, les chaînes de polymères pourraient se retrouver dans un état d'enchevêtrement.

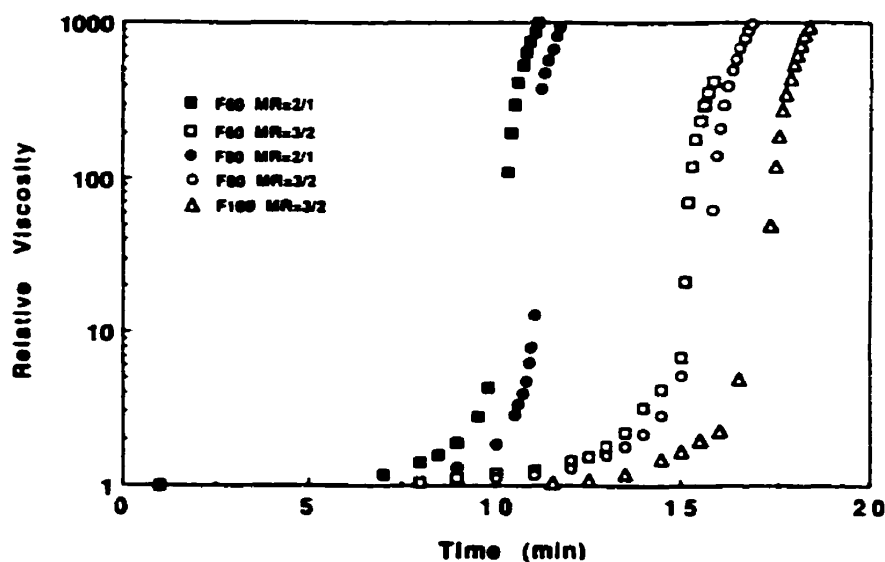
*Stade III: Stade de transition:* Les microgels continuent à se former mais il y a aussi formation additionnelle d'un réseau d'inter-microgels.

*Stade IV: Macrogelation:* La formation du réseau d'inter-microgels domine la réaction le seuil de percolation est atteint et la viscosité monte très rapidement jusqu'au point de gel.

Ces quatre étapes sont discernables sur la figure 1.10 qui illustre aussi l'effet de l'addition de styrène dans différentes résines polyester. En changeant le ratio molaire (MR) des résines F80 et F60 (formulations exactes données dans la référence 28) par addition de styrène, faisant ainsi passer MR de 3/2 à 2/1, la courbe viscosité-temps indique une diminution du temps de gel. De plus, cette variation est dépendante de la structure moléculaire du polyester insaturée utilisé, ce qui indique que ce paramètre n'est pas négligeable. Il est toutefois à noter que si les différents solvants affectent le temps

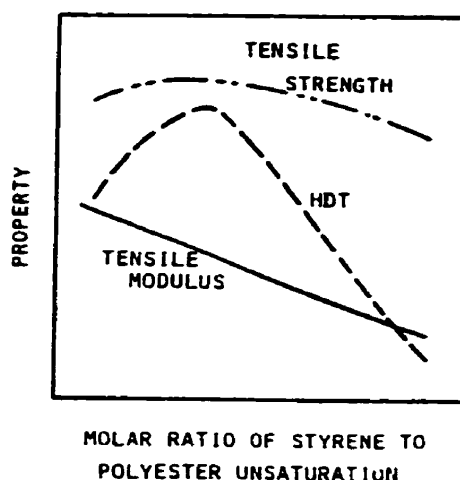
de gel selon une même tendance, une différence reste évidente, et une généralisation du phénomène permettrait de conclure au fait que plus la miscibilité est élevée, plus le temps de gel en sera réduit.

Par ailleurs, étant donné que le styrène contribue à l'augmentation du nombre de points d'insaturation, un taux plus élevé de ce dernier se traduira par une augmentation du temps total de cuisson. Sur le plan mécanique, cela se reflétera par une diminution du module de la résine polyester cuite étant donné que ce solvant augmente l'espace entre les molécules de polyester. Cependant si le taux de styrène est excessif, un autre phénomène, celui d'auto polymérisation (formation de polystyrène), prendra place entraînant le comportement du produit final vers un polystyrène plutôt que vers un polyester [1] (figure 1.11).



**Figure 1.10:** Augmentation de la viscosité des résines polyester F60, F80 et F100 à MR=2/1 et 3/2. (réf. 28)





**Figure 1.11 :** Effet de l'augmentation du styrène sur les propriétés mécaniques des résines polyester (réf. 1)

Les solvants utilisés sont cependant dangereux sur l'environnement et l'utilisateur à cause des vapeurs toxiques qu'ils dégagent. Dès lors, avec des actions telle que la réglementation du travail à l'ouverture du Marché commun en 1993 impliquant l'obligation de ne plus mettre sur le marché que des résines dites à faible émission de styrène, de nouvelles générations de résines polyester ont vu le jour [33-34]. Parmi celles-ci, sous l'appellation "LSE" (Low Styrene emission), ou à faible "VOC" (volatile organic compounds), on retrouve entre autres la résine TOROLITHE® 6026 TP qui doit sa faible émission de styrène à la présence d'un film protecteur de paraffine sur la surface de la résine. Cette dernière contient aussi des promoteurs d'adhérence qui se placent entre les cristaux de paraffine lors de la formation du film protecteur permettant d'établir des discontinuités sur la peau et assurer ainsi tout préjudice lors de la mise en œuvre par stratification. Cependant, si l'étude [33] a montré que les propriétés physico-chimique impliquant la réactivité et le comportement cinétique de ces résines UP à faible émission de styrène sont très semblables à celles des résines standards, aucune information ou donnée expérimentale sur la mise en œuvre et les propriétés mécaniques de ces dernières ne sont disponibles.

Toujours dans cette optique d'amélioration des résines existantes, d'autres types de résines dérivées des UP voient le jour. Ces résines dites Hybrides [35] sont des polymères thermodurcissables qui se mettent en œuvre comme des polyuréthanes et se moulent comme des polyesters insaturés. En fait, ces résines sont constituées d'un polyester insaturé hydroxylé de bas poids moléculaire en solution dans le styrène d'une part et d'un diisocyanate de type MDI d'autre part. Elles permettent la mise en œuvre de préimprégnés destinés au moulage compression et présentent des caractéristiques mécaniques semblables, sinon supérieures aux résines polyester présentes tel que montré par Jannel et al. [35].

Les résines polyester sont toutefois presque toujours additionnées de charges et/ou de fibres de verre (les 4/5 de la production totale) afin de réduire les coûts d'une part, et d'optimiser différentes propriétés mécaniques et thermiques d'autre part. Ainsi, en ajoutant des particules thermoplastiques communément appelées "low profile additives" ou LPA, il est possible de diminuer la différence de retraits entre la résine et la fibre avec laquelle elle est mélangée, ce qui permet alors d'obtenir des pièces exemptes de défaut de surface du type gondolée. Les charges inertes ( $\text{CaCO}_3$ , talc, mica, ...) vont quant à elles plutôt être utiles dans le cas où pour une résine donnée on désire augmenter la viscosité, diminuer le prix et obtenir un module du produit final plus important.

#### **1.4.2 Mûrissement des résines par voie chimique**

Le mûrissement des résines polyester dans l'industrie est principalement effectué, à l'aide de sels inorganiques tels que ceux faisant partie de la famille des oxydes métalliques II A ou hydroxydes, les plus fréquemment utilisés restant tout de même le  $\text{MgO}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , et le  $\text{ZnO}$  [36-37]. Dans ce cas, la réaction d'épaississement est peu coûteuse, très efficace [36,38] mais reste cependant lente et sensible aux conditions de stockage. La compréhension des divers phénomènes qui

interviennent dans ce processus de maturation des résines est très complexe, et les diverses études effectuées en ce sens [36-44] ont mené à la mise en place de scénarios hypothétiques des réactions chimiques responsables de l'épaississement. Cependant le cas du MgO demeure le plus étudié probablement à cause du fait qu'il soit reconnu comme étant l'oxyde métallique le plus réactif en ce qui a trait à l'épaississement des résines polyester.

Actuellement trois théories sont proposées pour expliquer le comportement des résines polyester épaissies avec un oxyde de magnésium. La première postule que la réaction a lieu en deux étapes. D'une part il y a formation d'un sel à haute masse moléculaire résultant de la réaction entre l'oxyde de magnésium et les groupes carboxyliques des chaînes polyester suivi par la formation d'un complexe entre le sel créé et les groupes carboxyliques des sites esters [39-40]. La seconde théorie voit plutôt la formation d'extension des chaînes et l'étranglement de celle-ci où le groupe d'acide dicarboxylique des chaînes polyester réagit avec le MgO entraînant une augmentation considérable de la masse moléculaire (via une condensation due à la polymérisation) résultant en une hausse majeure de la viscosité [41]. La troisième théorie préconise la formation de sites ioniques ayant une forte ressemblance avec les autres polymères contenant des ions métalliques ou des ionomère [42-43].

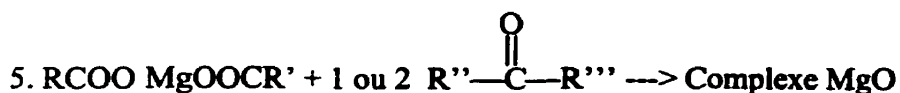
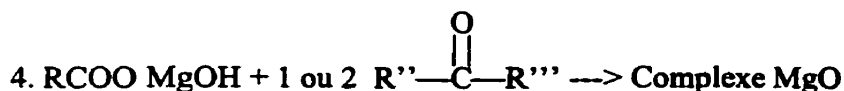
Se basant sur une étude par spectroscopie infrarouge, Rodriguez [36] donne une description théorique de la réaction de réticulation d'une résine polyester mûrie, mettant en évidence la présence de liens covalents et ioniques dans la structure tridimensionnelle du réseau réticulé. Cependant il ne se limite pas au cas du mûrissement MgO mais va vers une généralisation des autres cas d'oxydes inorganiques, notamment avec le  $Mg(OH)_2$  [36]. Le modèle d'évolution chimique du processus d'épaississement qu'il propose pour le cas UP/MgO s'apparente à celui donné par Wilkinson et al. [45] qui est d'ailleurs illustré par les étapes suivantes:

1.  $\text{MgO solide} \rightleftharpoons \text{MgO resin}$  (dissolution du MgO)
2.  $\text{RCOOH} + \text{MgO resin} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{RCOO MgOH}$  (formation d'un sel basique)
3.  $\text{RCOO MgOH} + \text{R'COOH} \rightleftharpoons \text{RCOO Mg OOCR'} + \text{H}_2\text{O}$  (formation d'en sel neutre)

L'étape 1 étant contrôlée par la diffusion sera sensible à :

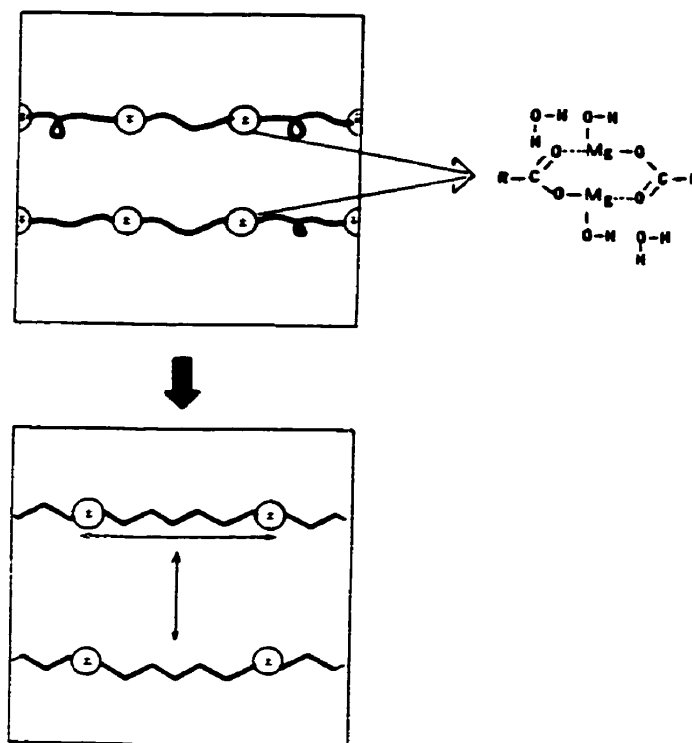
- La dynamique des fluides
- La taille et la forme des particules
- Le coefficient de diffusion du MgO dissout dans la résine.

La température quant à elle n'a pas d'influence marquée sur le taux de diffusion. Cette étape qui contrôle en fait le taux d'accroissement de l'épaississement se voit plus affectée par la tailles des particules, les conditions de mise en solution, l'interface totale, et autres. La deuxième étape plus rapide que les deux autres est caractérisée par la formation d'eau alors que la troisième étape est plutôt une phase d'équilibre dont l'intensité diminue au fur et à mesure que l'eau est produite. À la fin de ces trois phases la masse moléculaire augmente considérablement. Cependant, ce changement d'état n'est pas suffisant pour justifier l'augmentation importante de viscosité observée. Dès lors, deux explications peuvent être avancées pour justifier ce phénomène d'épaississement. Il est possible de supposer que sur les molécules présentes, certaines possédant deux ou trois terminaisons avec groupes acides, sont portées à produire un nombre limité de chaînes de très haute masse moléculaire. Dans ce cas, les réactions suivantes sont mises en route:



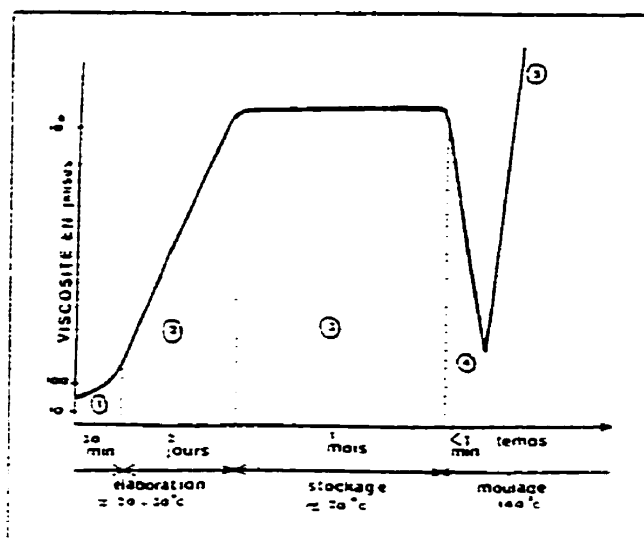
Les étapes 2 et 3 sont accompagnées d'une augmentation de la masse moléculaire moyenne d'où l'augmentation de viscosité. Les étapes 4 et 5 engendrent plutôt de l'expansion du réseau de réticulation, ce qui amène à un comportement élastique.

La littérature est contradictoire à ce point précis (étapes 4 et 5) des modèles. En effet, si certains sont d'accord avec les étapes ci haut qui considèrent les effets de branchement comme fondamentaux, d'autres par contre croient plutôt à des effets de coordination. Il a toutefois été observé que pratiquement toutes les réactions des étapes 2 et 3 prenaient place dans un délais de 24 heures alors qu'une variation macroscopique de l'épaississement ne se manifestait que par la suite. Les étapes 4 et 5 ne consommant pas de groupes acides, cette observation permettrait de prouver qu'après les étapes 2 et 3, l'étape 4, et probablement la 5 interviennent en donnant au système un degré de réticulation considérable et les propriétés élastiques qui y sont associées. Rodriguez [36] montre aussi la formation de ponts hydrogènes et de liens ioniques entre les ions métalliques du sel et les groupes oxygènes (résultant des groupes carboxyliques et alcool). De plus la multiplication de ces zones peut entraîner un autre phénomène, à savoir l'expansion du système enchevêtré. En effet, l'accumulation de ces domaines ioniques qui augmentent dans le temps vont faire en sorte que les chaînes de polymère vont se désenchevêtrer à cause de la répulsion qui existe entre eux. L'expansion du système est alors due à la contribution des répulsions des domaines ioniques intra et inter chaînes de polymère menant à une forte augmentation de viscosité. Ce concept est illustré à la figure 1.12.



**Figure 1.12:** Illustration schématique du phénomène de l'expansion du système responsable de la forte augmentation de viscosité (36).

La figure 1.13 représente une courbe typique viscosité-temps de résine polyester lors de sa période de maturation. On y remarque distinctement trois phases. Dans la première partie une augmentation lente est discernable (de  $10^3$  cps à  $10^5$  cps). La deuxième portion de la courbe est marquée par une augmentation rapide et importante de la viscosité passant ainsi de approximativement  $10^3$  cps à  $80 \times 10^6$  cps. Ceci étant attribué au phénomène de formation et d'expansion du réseau discuté préalablement. Enfin, à l'étape trois, la viscosité atteint un plateau étant donné que les interactions ioniques et l'expansion du système ont atteint un équilibre. En réalité, ce plateau est difficilement stable dans le cas des résines mûries avec un oxyde métallique et continue d'augmenter doucement. Dès lors, pour conserver une viscosité voulue, il faut après maturation mettre la résine ou le préimprégné au congélateur afin de stopper la réaction.

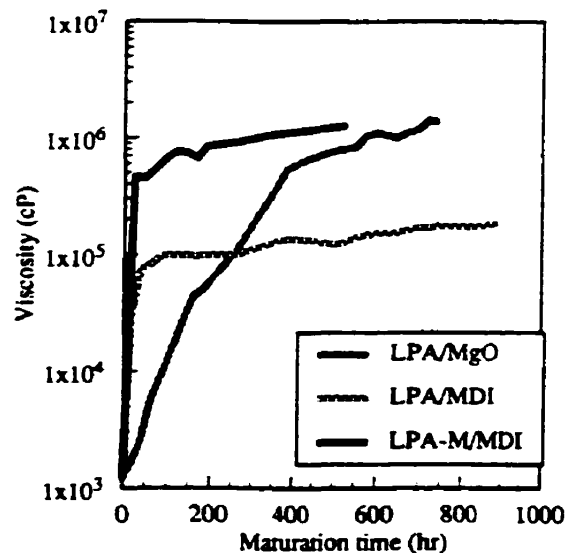


**Figure 1.13:** Courbe typique viscosité/temps d'une résine soumise à un mûrissement chimique (réf. 19).

Une autre approche aussi utilisée dans l'industrie pour épaissir les résines consiste à utiliser comme agent de mûrissement le diisocyanate. Dans ce cas, après un épaississement initial rapide de la résine, la viscosité reste stable dans le temps pour une durée prolongée assurant à l'étape trois de la figure 1.13 un plateau stable [38]. Cependant, lors du moulage un retour à une viscosité faible de la résine par destruction des liens thermo-réverssibles est difficile, voir impossible à obtenir à cause du fait que les molécules des UP, des LPA (Low Profile Additives) épaissies au diisocyanate sont chimiquement jointes. De plus, un autre désavantage majeur que présente ce genre de formulation réside dans le fait que l'isocyanate limite la phase de séparation entre les LPA et les UP, ce qui réduit considérablement le contrôle du retrait imputable aux LPA.

Dans ce cadre Saito et al. [46-47] se sont penchés sur l'effet de l'ajout de charges thermoplastiques communément nommées LPA et leur influence sur la réaction de mûrissement d'une résine polyester ajoutée de MgO. Dès lors, si les molécules de LPA

pouvaient éventuellement se séparer aisément de la matrice de résine polyester dans un système mûri au diisocyanate, le composé permettrait de présenter un profil idéal de maturation. En effet, il serait épaissi rapidement, conserverait sa viscosité stable pendant le stockage et assurerait un contrôle du retrait durant le moulage. La figure 1.14 illustre donc les formulations auxquelles les auteurs sont arrivés et met en relief la caractéristique de non stabilité de la résine épaissie avec du MgO.



**Figure 1.14:** Courbe de maturation viscosité/temps de différentes formulations de résines polyester (réf.46)

Dans tous les cas, une quantité importante de composés organiques ou non organiques entrent en compte dans la fabrication des SMC, et l'interaction qui existe entre eux est déterminante sur le produit final. Parmi ceux-ci, on dénote entre autres, la résine polyester elle-même, les charges thermoplastiques ou inertes (Carbonate de Calcium, talc, etc...), le catalyseur, les pigments, les agents de démoulage, les agents de mûrissement et les différentes sortes de fibres aux agents de pontages variables. Dans le



but de vérifier l'impact de chacun des paramètres prépondérants, Hardebeck et al. [44] ont déterminé un modèle qui permet d'exprimer leur influence sur les propriétés intrinsèques de la résine vieillie par voie chimique. L'analyse portant sur l'influence de quatre paramètres, a permis de classer par ordre d'importance respectivement le nombre hydroxyde, la valeur acide, la masse moléculaire, et enfin la teneur en eau.

Sur les différentes recherches visant à quantifier l'impact de chacun de ces paramètres, Wilkinson et al. [45] ont l'avantage d'avoir mis en évidence l'effet de différents niveaux de MgO dans les formulations, mais aussi l'influence des paramètres de tests. Deux des diverses courbes obtenues par les auteurs sont représentées ici. La figure 1.15 montre la force maximale exercée par un objet elliptique en acier après avoir pénétré à 5mm. dans l'échantillon de résine à une vitesse de 5 mm/s. Cette courbe permet de donner une idée sur l'épaississement des résines. La figure 1.16 montre plutôt l'évolution de la viscosité de trois résines contenant différents niveaux de MgO. On remarque principalement l'augmentation du taux d'épaississement initial de la résine proportionnellement à celui du MgO. Les premiers jours de maturation sont donc déterminants sur la viscosité de la résine étant donné que par la suite un plateau est atteint dans tous les cas.

L'effet du catalyseur utilisé dans les formulations de résines est lui aussi primordial car il influence fortement la maturation de celles-ci. À cet effet, Reijnder et al. [48] montrent comment différents types de catalyseurs appliqués à la même résine affectent la vie en stockage et les paramètres de moulage.

Enfin, dans la référence [49], il est intéressant de noter la présence de tableaux récapitulatifs sur la variation de viscosité-temps pour différentes formulations de résines épaissies avec une combinaison de MgO et différents autres additifs.

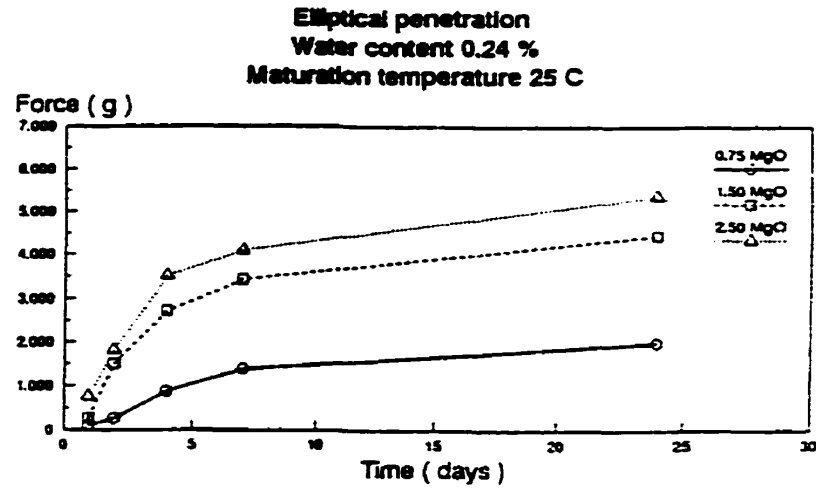


Figure 1.15 : Force maximale de pénétration versus temps de mûrissement (réf. 45).

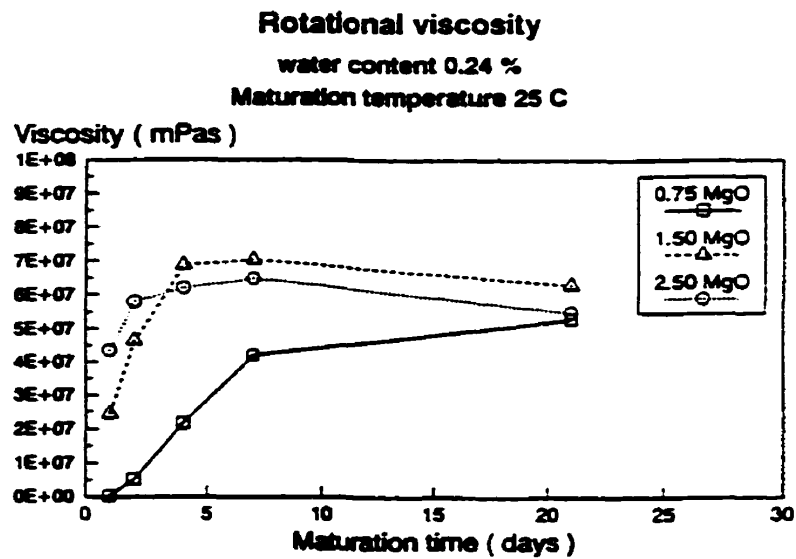
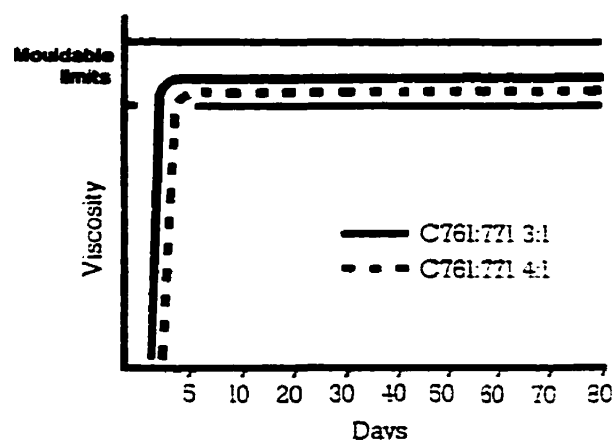


Figure 1.16 : Viscosité en pot versus temps de mûrissement (réf.45).

### 1.4.3 Mûrissement des résines par voie physique

Comparativement au mûrissement des résines par voie chimique, celui effectué par voie physique est non seulement moins courant, mais aussi plus récent. En effet, ce n'est qu'en 1970 que la compagnie SCOTT BADER a mis les résines Crystic sur le marché. Ces dernières sont destinées à la fabrication de SMC (connus sous l'appellation Crystic Impreg®), et à l'injection de pièces thermodurcissables. Dans le cas du moulage compression elles présentent l'avantage indéniable de nécessiter de faibles pressions de mise en oeuvre de l'ordre de 5 à 15 bars et des températures variant entre 100 et 200°C. La formulation exacte du Crystic n'est pas connue, mais il est quand même possible de préciser que ce produit est un polyester insaturé à l'état cristallin, exempt de diluant tel le styrène. Une fois mélangé avec une résine polyester styrénée dans des conditions de appropriées ( $\cong 70^{\circ}\text{C}$ ), le Crystic initialement à l'état solide se diluera dans la solution. Lors du refroidissement le mélange sera pâteux et restera dans cet état d'épaississement sur une durée importante sans subir de modification au niveau morphologique. Cette propriété du Crystic permet donc de fabriquer des préimprégnés épaissis en quelques heures, et insensibles au temps de stockage à la température ambiante tel qu'illustré à la figure 1.17 [50-52].

D'autre part, comme aucune réaction chimique entre le Crystic et les groupes acides de la résine polyester n'a lieu, même des variantes comme les résines vinylester peuvent être épaissies par ce procédé. De plus, la reproductibilité de cet épaississement n'est pas affectée par des facteurs comme la teneur en eau (humidité) [53].



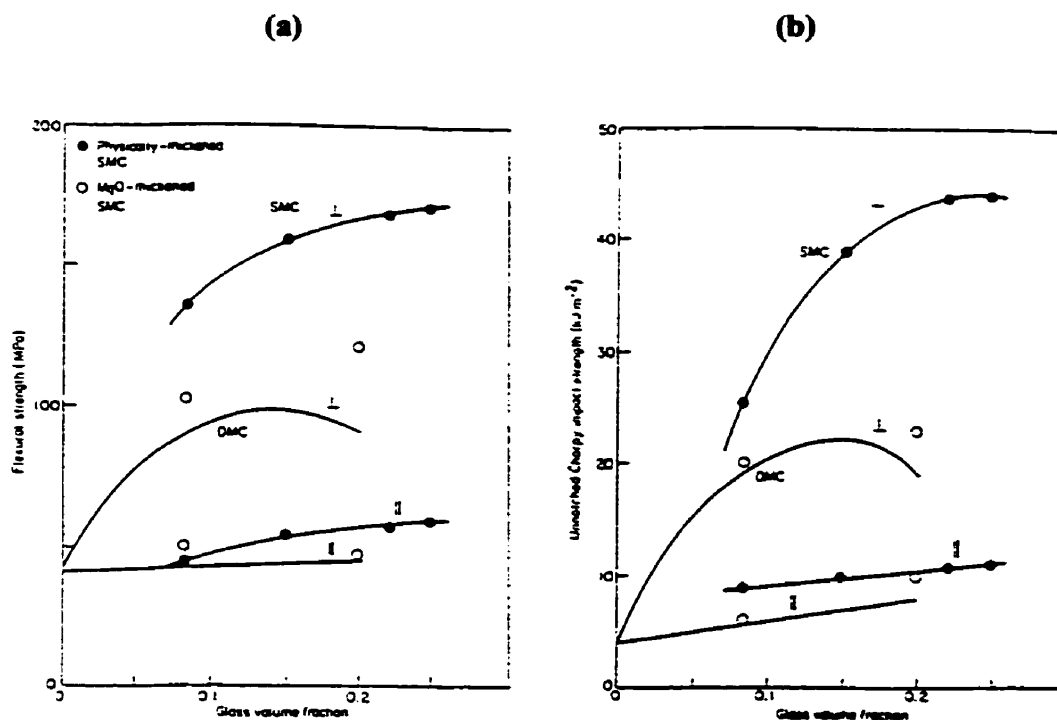
**Figure 1.17:** Évolution dans le temps de la viscosité d'un préimprégné (Crystic Impreg®) (réf. 51).

#### 1.4.4 Influence du mûrissement sur le comportement des préimprégnés

Cette section ne traite que de deux aspects du type de mûrissement sur l'évolution des préimprégnés. Elle se penche en effet sur la fabrication des composites et sur leur propriétés mécaniques. La littérature associée à l'influence du mode d'épaississement sur les propriétés mécaniques est restreinte [53-55], voir inexistante en ce qui a trait au vieillissement versus propriétés mécaniques.

Au niveau de la fabrication des composites, le mûrissement par voie physique semble présenter des avantages indéniables. En effet, pour des pièces fabriquées par injection, Gibson et al. [53-55] ont démontré l'avantage d'utiliser le Crystic. Cette résine présente un profil d'évolution de viscosité durant le moulage qui s'adapte parfaitement à ce procédé. La viscosité n'est pas excessive (ce qui entraînerait des efforts dans la vis et des pressions trop importantes) afin d'éviter la dégradation des

fibres, et pas trop faible non plus, ce qui résulterait en des pièces non homogènes à cause d'une distribution non uniforme des fibres. Le résultat se traduit par des pièces qui présentent des caractéristiques mécaniques supérieures à celles qui ont subi un épaississement par voie chimique à base de MgO. La figure 1.19 montre les valeurs obtenues en flexion et en impact pour des pièces moulées par injection à partir de SMC (Crystic) et DMC non épaissis. Dans ce cas la longueur initiale de fibre : SMC, 25 mm ; DMC 6 mm et la température des échantillons testés est de 30°C. Les courbes du haut et du bas représentent respectivement les propriétés transverses ( $\perp$ ) et parallèles ( $//$ ) à la direction du flux de résines dans le moule alors qu'aucune courbe ne passe par les points concernant la résine épaissie au MgO.



**Figure 1.18 :** Effet du taux de fibres sur la résistance en flexion (a) et choc (b) pour des pièces moulées par injection à partir de SMC (Crystic) et DMC non épaissis et SMC épaissis au MgO (réf. 53)

Le mûrissement physique à partir de résines Crystic présente un double avantage au niveau du moulage compression. En effet, l'épaississement rapide du SMC permet la fabrication des pièces immédiatement après la mise en œuvre de ceux-ci tandis que la faible viscosité à la température du moule a mené au développement de SMC moulables à basses pression, les LPMC ( Low Pressure Molding Compound ) qui nécessitent donc un outillage moins coûteux [53]. Effectivement, pour des SMC conventionnels, des pressions de 800 à 1500 psi sont nécessaires alors que pour les LPMC, ces dernières varient de 150 à 250 psi. Il faudrait donc théoriquement une presse d'un tonnage de 20 % du moule initial et la possibilité d'utiliser des matériaux moins rigides, et moins épais. Cela se traduira sans aucun doute par des économies sur les matériaux composant le moule (acier) de l'ordre de 20 à 30 %, ce qui est intéressant.

Cependant, des précautions doivent être prises dans le cas du moulage compression car la fluidité excessive de la résine risque d'appauvrir de façon exagérée la pièce fabriquée en terme de teneur en résine. Cette caractéristique présente dans le cas de l'épaississement physique avec Crystic est absente dans le cas du MgO étant donné que la viscosité initiale du préimprégné diminue moins rapidement et que la réaction de réticulation prends le dessus avant que la résine n'ai le temps de s'échapper.

D'autres techniques de moulage basse pression on été développées, entre autre par la compagnie Ashland Chemical Inc. qui utilise un moulage avec préforme. Les données sur la constitution des résines utilisées (Q-6035-1) sont cependant confidentielles. Toutefois, l'épaississement est effectué par addition de charges ( $\text{CaCO}_3$ ) jusqu'à atteindre une viscosité de  $100 \times 10^6$  cps, viscosité stable pendant deux à trois mois à température ambiante [56].

## 1.5 CONCLUSION

L'ensembles des aspects relatifs aux préimprégnés, que se soit au niveau de la mise en œuvre, du mûrissement et de la fabrication de stratifiés qui en résultent ont été abordés. Il ressort principalement que le mûrissement chimique évolue dans le temps, particulièrement les premiers jours et que dès lors, son influence est importante quant au moulage des stratifiés. Le mûrissement physique quant à lui est intense au début, mais se stabilise rapidement et n'évolue plus, indifféremment du temps de stockage. Il permet aussi d'obtenir des préimprégnés prêt à mouler quelques heures après la mise en œuvre.

Les paramètres à évaluer pour le moulage sont d'une part reliés au matériau, et d'autre part au cycle de cuisson, chacun d'eux agissant directement sur le stratifié final.

Les préimprégnés actuels sont divers, que ce soient des SMC aux HPC, la gamme de propriétés qu'ils couvrent est très large. Diverses applications à partir de ces derniers sont envisageables dans tous les domaines, de l'aérospatiale aux produits de plaisance. Toutefois la mise en forme des produits est principalement effectuée par moulage (sac sous vide ou compression), ou, moindrement, par enroulement filamenteux.

Les techniques actuelles permettent d'évaluer les préimprégnés en terme de vieillissement, de caractéristiques au moulage, ou encore de propriétés mécaniques. Cependant, aucune technique de synthèse ne permet de relier ces trois paramètres. C'est toutefois vers cet objectif que s'oriente ce travail de recherche. Le chapitre suivant illustre l'approche expérimentale abordée pour répondre à cet objectif.

## **CHAPITRE 2**

### **PARTIE EXPÉRIMENTALE**

#### **2.1 INTRODUCTION**

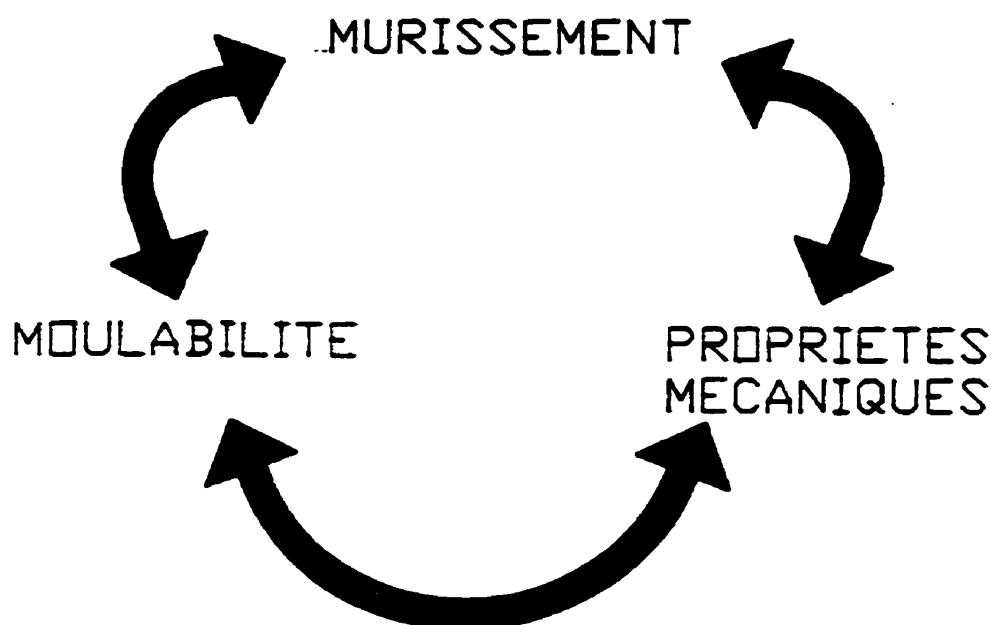
L'objectif de ce chapitre est de décrire la procédure expérimentale adoptée pour mener à terme ce travail de recherche. Toutefois, avant de se pencher sur les tests effectués et les matériaux qu'ils impliquent, il est nécessaire de saisir le contexte dans lequel la procédure expérimentale a évolué. La succession d'étapes expérimentales vise en fait un objectif, celui de cerner l'interdépendance des paramètres reliés au mûrissement, à la moulabilité et aux propriétés mécaniques des préimprégnés.

La première partie de ce chapitre présente la méthodologie expérimentale adoptée et la philosophie qui s'y rattache. Par la suite, après avoir présenté les différents matériaux utilisés et leur caractéristiques principales, la partie de la mise en oeuvre des préimprégnés est décrite. La fabrication des stratifiés par moulage compression est alors abordée. Enfin, les différents tests de caractérisation rhéologique et mécanique sont illustrés.

#### **2.2 MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE**

La procédure expérimentale adoptée a pour objectif principal d'établir la corrélation existante entre les paramètres reliés au mûrissement, à la moulabilité et aux propriétés mécaniques des préimprégnés. Cette tâche a ceci de particulier qu'il faut dégager l'impact de chacun de ces paramètres sur les autres. Toutefois la triaxialité du phénomène à étudier reste difficile étant donné la constante interrelation entre les différents acteurs (figure 2.1).





**Figure 2.1 :** Interdépendances des paramètres étudiés : Mûrissement, moulage, propriétés mécaniques.

Après avoir fabriqué les préimprégnés, l'étape de vieillissement, ou mûrissement à la température ambiante est amorcée. La méthodologie adoptée consiste alors à effectuer chronologiquement différentes opérations simultanées. Ainsi, parallèlement à une évaluation qualitative au touché de la pégosité (prédisposition du préimprégné à avoir atteint sa maturation optimale au niveau maniabilité), des tests de moulages sont effectués avec des préimprégnés prélevés des stocks soumis au vieillissement. Cela permet de quantifier le flux de résine s'échappant du moule pour chacune des plaques fabriquées. Avec ces deux informations (pégosité, flux de résine), il est dès lors possible de décrire le préimprégné en terme de maniabilité et moulabilité selon le temps de conservation à la température ambiante (23°C). Des suivis de viscosité en pot des formulations de résines étudiées ont aussi été effectués parallèlement. Ces données ont permis de corréler l'évolution de la viscosité en pot d'une résine avec le comportement

au moulage des préimprégnés, plus particulièrement en terme de perte de résine s'échappant du moule.

Par la suite, les plaques fabriquées à différentes périodes successives sont testées mécaniquement afin d'en évaluer principalement l'effet du vieillissement de la résine. Pour ce faire, des tests de cisaillements interlaminaires, de flexions, de tractions et d'impacts à faible vitesse ont dû être effectués. L'interdépendance des paramètres pouvait alors se dessiner.

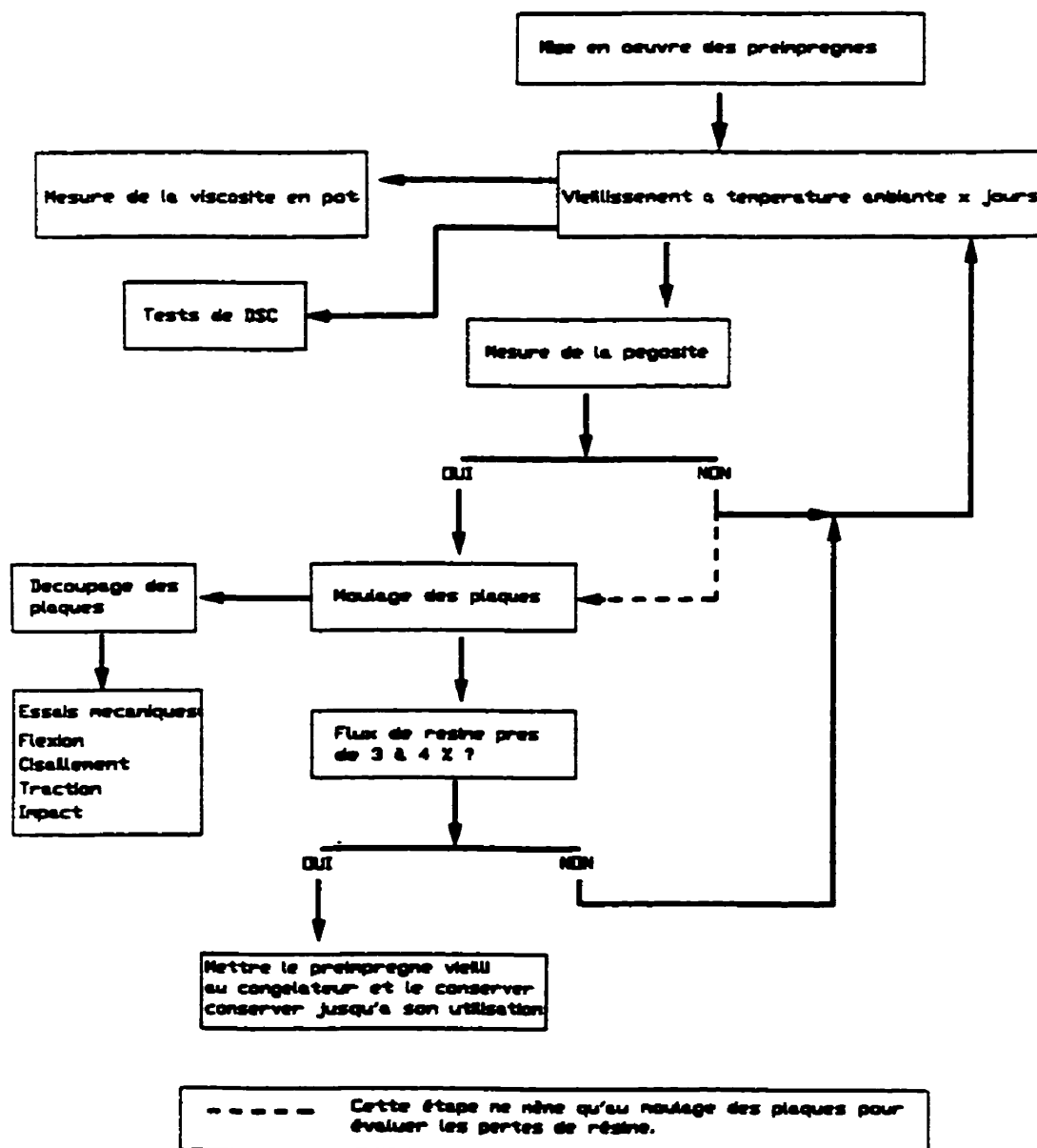
L'organigramme présenté à la figure 2.2 présente les étapes majeures de la méthodologie adoptée et permet de synthétiser la procédure expérimentale.

## 2.3 MATÉRIAUX UTILISÉS

La fabrication des préimprégnés verre/Polyester nécessaires à l'étude a requis deux sortes de tissus ainsi que deux formulations de résines différentes. Chacune de ces dernières fait référence à un type d'épaississement, chimique ou physique selon le cas. Le choix des tissus a plutôt été orienté de manière à avoir des préimprégnés du type SMC (tissus mat) et HPC (tissus orienté et mat), surtout pour en différencier les caractéristiques au niveau du mûrissement et du moulage. Le tableau 2.1 illustre les principales caractéristiques des ces renforts.

Tableau 2.1 : Caractéristiques des renforts utilisés.

Tissus	Description	Densité surfacique ( $\text{g/m}^2$ )
G05 U1208	Mat / unidirectionnel	645.7
Cotech EM0060 :	Mat cousu (stiché)	1703.4



**Figure 2.2** : Organigramme de la méthodologie expérimentale

Les formulations de résines respectivement à épaississement chimique et physique ont été codifiées de la même manière que dans le projet Synergie, soient comme suit :

Tableau 2.2 : Formulations de résines

Code de la résine	Fonctions des composantes	Natures des composantes	Noms commerciaux	PPH des composantes
<b>P21C100</b>	Base	Polyester Iso	Guardsman 349-8021	100
	Agent épaississant	MgO	Magchem MgO	2.0
	Agent thixotrope	SiO <sub>2</sub>	Aérosil 200	2
	Catalyseur	-	Trigonox KSM Akzo Nobel	1.5
<b>P21P105</b>	Base	Polyester Iso	Guardsman 349-8021	100
	Agent épaississant	Crystic	Crystic 722N	25
	Agent thixotrope	Milithix	Milithix 925	1.0
	Catalyseur	-	Trigonox KSM Akzo Nobel	1.0

### 2.3.1 Fabrication des stratifiés

À partir de ces composantes de base, une combinaison associant à chaque tissus les deux sortes de résines a conduit de à la mise en œuvre de quatre préimprégnés différents. Pour éviter d'alourdir le texte subséquent, des codes ont été associés à chaque couple tissus/résine. Le tableau 2.3 fait la synthèse de tous les préimprégnés fabriqués ainsi que des séries de plaques qui ont résulté du moulage de ces derniers. En effet, à différentes périodes successives, des plis de préimprégnés ont été prélevés du stock soumis à un vieillissement à température ambiante afin de mouler des plaques à partir de

ces derniers. Cela a permis d'avoir des composites fabriqués à partir des mêmes composantes, dans des conditions identiques, à la seule différence que le temps de maturation des préimprégnés variait d'un cas à l'autre.

Le tableau 2.3 donne des codes des préimprégnés dans la première colonne, alors que la deuxième colonne est associée aux numéros des plaques. Ainsi, par exemple le cas des préimprégnés du type tissu U1208/résine P21P105 est associé aux plaques :

numéro de la série de plaque		Date du moulage : année-mois-jour
P, CPR, 0021		Date - num.
Résine polyester	Moulage compression	numéro de la plaque

Il est possible de constater que les préimprégnés du type G05 U1208 / P21C100 sont présents à deux reprises dans le tableau 2.3, sous les numéros de séries de plaques 22 et 25. Cela est principalement dû au fait que ce type de préimprégné a nécessité d'être fabriqué de nouveau pour des raisons expliquées ultérieurement, et que, dès lors, son cas a été traité indépendamment du premier. Enfin, la durée de l'étude indiquée dans le tableau 2.3 compte une période débutant lors de la mise en œuvre des préimprégnés, jusqu'au moulage de la dernière plaque faisant partie de la série.

Chacune des plaques fabriquées a été enregistrée en détail avant et après moulage au niveau massique, et au niveau du vieillissement du matériel. L'annexe B dresse un bilan récapitulatif de toutes ces dernières en respectant les codes du tableau 2.3. Dans cette annexe, les différents termes employés ainsi que le détail des calculs associés à chaque paramètre indiqué pour caractériser une plaque sont définis dans le tableau 2.4.

Tableau 2.3 : Codification du matériel

Code	Numéro plaque	Tissus	Résine	Durée de l'étude
EG6-1 à IG6-9	PCPR 0021DATE-num.	G05 U1208 (mat/unidir.)	P21P105	96/06/25 à 96/11/27
EG7-1 à IG7-9	PCPR 0022DATE-num.	G05 U1208 (mat/unidir.)	P21C100	96/06/25 à 96/11/27
MgO-1 à MgO-44	PCPR 0025DATE-num.	G05 U1208 (mat/unidir.)	P21C100	96/10/30 à 97/05/20
EG9-1 à JG9-12	PCPR 0023DATE-num.	G10Cotech EM0060 (mat)	P21C100	96/09/23 à 97/01/28
CR1-1 à CR8-12	PCPR 0024DATE-num.	G10Cotech EM0060 (mat)	P21C105	96/09/05 à 97/05/19

Tableau 2.4 : Définitions et descriptions des plaques moulées

code plaque	Code attribué à la plaque : code du préimprégné suivi du numéro de la plaque.
Imprégnation	Dans certains cas, la partie du préimprégné étudiée avait de l'importance selon son positionnement lors de l'imprégnation (au début, ou la fin du rouleau imprégné).
Date plaque	Date du moulage de la plaque.
Pression (psi)	Pression de moulage fixée sur la presse.
Wf (%) plaque	Taux massique de fibres de verre dans le composite calculé comme suit : $Wf = M_f / M_c$ ( $M_f$ = Masse des plis de fibres seule)
Masse prepreg	Masse de l'empilement des plis (6.875" x 9.875") juste avant le moulage : $M_c$
Masse plaque	Masse de la plaque obtenue après moulage : $M_p$
% rés. chassée	Perte de résine lors du moulage calculée en pourcentage : % rés. Chassée = $[(M_c - M_f) - (M_c - M_p)] / (M_c - M_p) \times 100 \%$
Épais. (mm.)	Épaisseur de la plaque moulée.

## **2.4 MISE EN ŒUVRE DES PRÉIMPRÉGNÉS**

La préparation des préimprégnés, ou l'imprégnation des tissus, se différencie principalement par la résine utilisée. En effet, dans chacun des cas, les températures, les équipements et les étapes de mise en oeuvre sont variables. Nous retrouvons en fait deux cas distincts, l'imprégnation avec la résine P21C100 (résine + MgO +...) et celle avec la résine P21P105 (résine + Crystic +...). Pour chacune des recettes, l'imprégnation a été effectuée préliminairement de manière manuelle puis, à plus grande échelle, au CMC à Saint-Gérôme sur l'imprégnateur en place. Chacun des cas traités permet de mettre en relief les recommandations qui lui sont relatives.

### **2.4.1 Imprégnation avec la résine P21C100**

Dans le cas de l'imprégnation avec la résine P21C100 sur les différents tissus, la procédure traditionnelle a été appliquée autant au niveau manuel qu'industriel. En effet, pour cette résine le mélange des constituants s'est fait à température ambiante (23 °C), et l'application de celle-ci sur le tissu a permis une bonne mouillabilité lors de l'imprégnation étant donné sa viscosité suffisamment faible. Dans ce cas, trois imprégnations industrielles de la recette P21C100 ont été réalisées avec l'imprégnatrice à Saint-Jérôme, respectivement les 96/06/25 et 96/10/30 sur le tissu G05 U1208 (mat/unidirectionnel) et le 96/07/23 avec le tissu G10Cotech EM0060.

### **2.3.3 Imprégnation avec la résine P21P105**

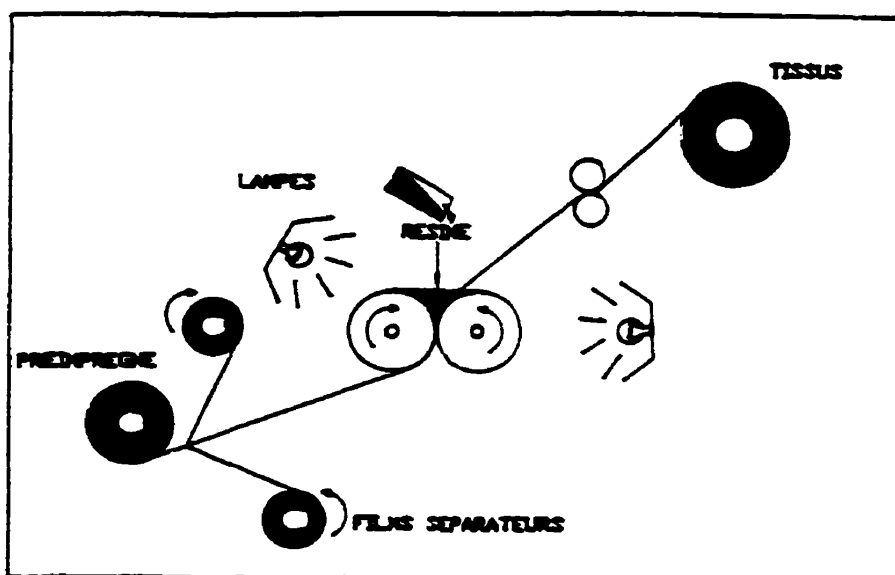
Dans le cas de l'imprégnation avec la P21P105 sur les différents tissus, il a fallu ajuster la procédure dite traditionnelle, et ce, autant au niveau manuel qu'industriel. En effet, pour cette résine, le mélange des constituants ne peut se faire à température

ambiante ( $23^{\circ}\text{C}$ ), spécifiquement à cause du Crystic qui intervient dans la recette. Ce produit se présente sous la forme de granulés solides qui ne se liquéfient de manière homogène dans le mélange de résine qu'à partir d'une température avoisinant les  $70^{\circ}\text{C}$ . Par ailleurs, cette température doit être maintenue constante lors de l'imprégnation sous peine de voir la résine passer à l'état de gel (viscosité augmente fortement) et d'entraîner par conséquent divers problèmes surtout au niveau de la mouillabilité des tissus.

À cause de cette particularité, lors d'essais d'imprégnations manuelles, la procédure a consisté à la préparation de la résine contenant tous les éléments de la recette dans des pots fermés qui ont été introduits et gardés dans des bains thermostatés. Le mélange de la résine s'est fait progressivement, et ce , jusqu'à la mise en solution totale du Crystic. Pour l'imprégnation, une plaque d'aluminium préalablement chauffée à  $100^{\circ}\text{C}$  servait de support sur lesquels reposaient les tissus. Il ne restait alors en théorie qu'à verser la résine et l'étaler au moyen de rouleau sur les tissus. Cependant, divers problèmes ont émané de la situation. En effet, sur la partie supérieure du tissu (exposée à l'air), la résine s'est rapidement épaissie à cause de la température faible, et dès lors sa manipulation s'est avérée délicate et difficile. Par ailleurs, la température élevée de la plaque servant de support a entraîné une réticulation précoce de la résine à divers endroits dans le préimprégnés sur la face inférieure. Ces difficultés sont relativement difficiles à surmonter étant donné le compromis nécessaire entre la tenue en température prolongée de la surface de travail et degré de réticulation ou d'épaississement de la résine. D'autre part, la facilité avec laquelle la résine se retrouve à l'état de gel incombe des lacunes majeures au niveau de la mouillabilité des tissus, et donc de l'uniformité du préimprégné. Enfin, il est à préciser que des inconvénients d'un autre ordre, tel l'évaporation du styrène à cause des températures élevées et le degré de difficulté des manipulations, pour ne citer que ceux-ci sont à ajouter. Pour ces diverses raisons **l'imprégnation manuelle est à rejeter**. Il n'en reste pas moins que la mise en oeuvre de ces préimprégnés "cobails a posé la base d'une méthode d'imprégnation industrielle.



Dès lors, deux imprégnations industrielles de la recette P21P105 avec l'imprégnatrice ont eu lieu, respectivement le 96/06/25 avec le tissu G05 U1208 (mat/unidirectionnel) et le 96/09/05 avec le tissu G10Cotech EM0060. Ces deux imprégnations ont permis de déterminer une procédure éventuelle de mise en oeuvre des préimprégnés à base de résine Crystic du type P21P105, soit avec l'imprégnatrice en place au CMC (figure 2.3), ou avec du matériel plus élaboré (figure 2.4).



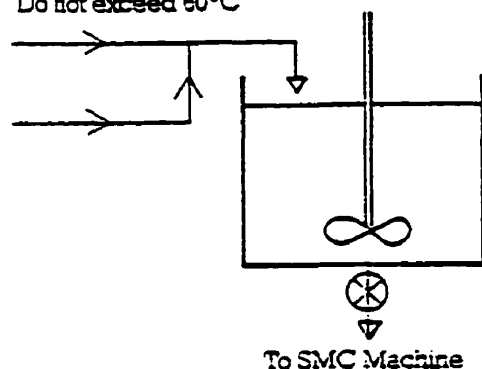
**Figure 2.3:** Description schématique du dispositif d'imprégnation pour la résine à base Crystic.

Dans chacun des cas il ressort un aspect principal à retenir, à savoir, la mise en contact du tissu et de la résine à une température avoisinant les  $70^{\circ}\text{C}$  lors de l'imprégnation. Pour ce faire, avec l'imprégnatrice au CMC, il est recommandé de préchauffer les rouleaux et le tissu avec des lampes jusqu'à atteindre la température

désirée tandis que la résine sera maintenue dans des cuves chauffées qui permettront aussi l'agitation et le mélange de la recette, et ce, jusqu'à atteinte d'un produit homogène à température et viscosité désirées. Une fois toutes les conditions en places, et après avoir vérifié les paramètres clés de l'imprégnation (Vitesse de rotation des rouleaux et espace entre ceux-ci), il est alors possible d'effectuer les manoeuvres. La figure 2.4 illustre un procédé similaire, notamment utilisé par la compagnie SCOTT BADER, sauf que dans ce cas le Crystic est liquéfié par réchauffement à l'aide d'une vis en rotation, puis mélangé au reste de la recette juste avant de recouvrir le tissu à imprégner.

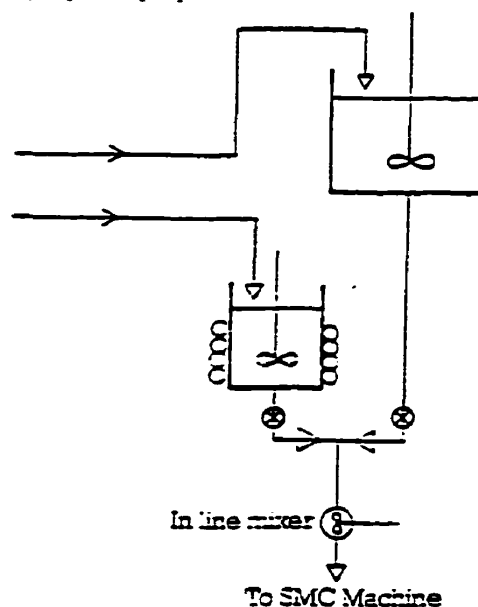
#### Route 1

1. Conventional and Solid Resins  
Heat to 70°C to dissolve C771
2. Add all other compounding materials into hot resins.
3. Control temperature of premix by heating jacket and/or work of mixing.  
Do not exceed 60°C



#### Route 2

1. Conventional Resins and standard compounding materials into conventional vessel with mixer.
2. Maintain solution of solid resin C771 in styrene at 70°C in heated, stirred vessel.
3. Blend contents of vessels 1 and 2 in appropriate proportions.



**Figure 2.4:** Schéma de deux montages typiques pour imprégnation avec la résine à base de Crystic (réf. 50).

## 2.5 FABRICATION DES STRATIFIÉS

Une fois les préimprégnés prêts à être utilisés, l'étape de préparation des plaques destinées au moulage s'est effectuée selon un scénario typique. La seule variable pour les différents préimprégnés réside dans le nombre d'empilement. En effet, dans le cas des prepregs avec du tissu G05 U1208, 6 plis ( $[(U/M)_3]_S$ ) ont été nécessaires pour atteindre l'épaisseur voulue, alors que pour ceux à base de tissu G10 Cotech EM0060, seul deux plis ( $[M/M]$ ) étaient suffisants.

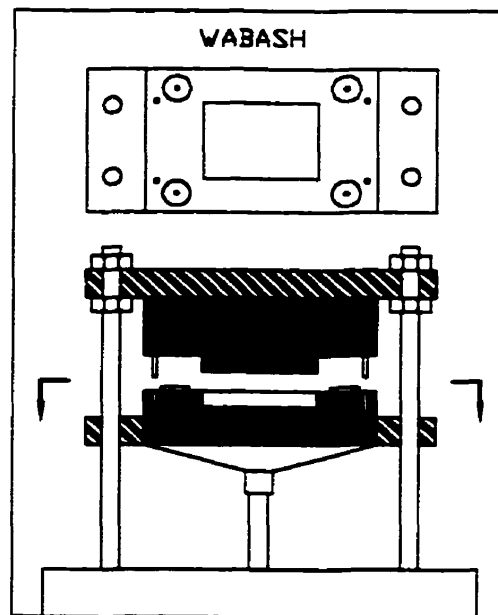
Il est cependant à noter que dans certains cas particuliers de plaques, notamment avec du tissu G10 Cotech EM0060, un nombre plus élevé de plis a été adopté mais pour une fin d'étude différente. Par ailleurs, dans tous les cas, le moulage compression des plaques a été effectué dans des conditions identiques, à savoir:

- Température: 120°C;
- Pression : 114 psi (ou 857 psi );
- Temps de cuisson: 10 minutes.

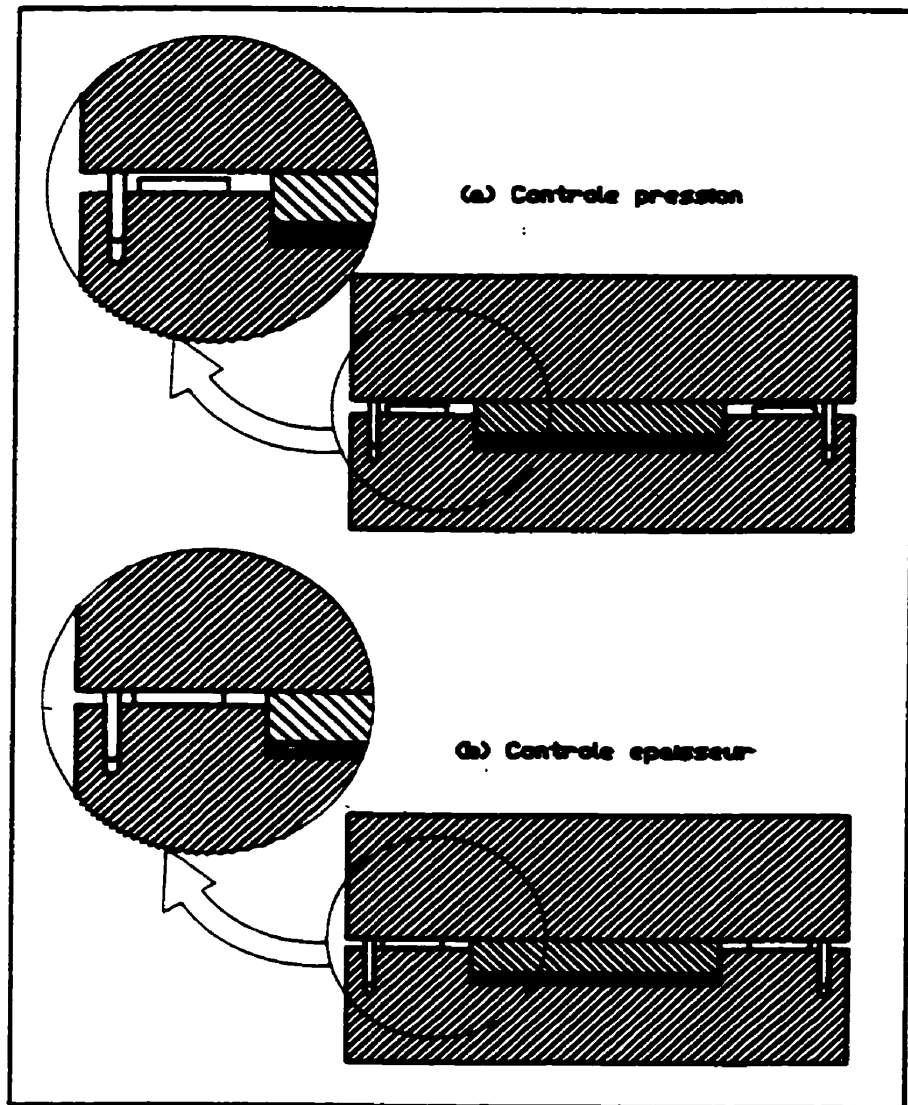
### 2.5.Dispositif de moulage compression

La presse modèle Wabash qui a servi au moulage des plaques est illustrée à la figure 2.5. Cette dernière est constituée d'un panneau de contrôle qui permet entre autres de fixer la température des deux plateaux, la pression de moulage à atteindre et le temps de moulage requis. La cavité du moule mesure 7"x10" sur une profondeur de 1". Il est cependant possible d'ajouter dans la cavité du moule des plaques métalliques (disponibles selon plusieurs épaisseurs) de la taille de cette dernière afin de diminuer la profondeur et donc minimiser le nombre de plis à disposer lors du moulage. Par ailleurs, des cales (interchangeables) sont disposées au quatre coins de la presse de manière à

pouvoir contrôler le moulage des plaques en épaisseur plutôt que en pression. En effet, en imposant une pression de moulage excessive (maximum possible : 854 psi) à un empilement donné, le plateau inférieur de la presse se déplacera vers le plateau du haut de manière à comprimer le matériel dans la cavité sur celui-ci jusqu'à atteindre la pression fixée sur le panneau de contrôle. Hors, la lecture de la pression se fait par rapport à la force dans le piston qui soulève le plateau du bas. Dès lors, si les cales de la partie inférieures touchent et compriment le plateau du haut, la pression sera surtout répartie sur ces dernières et non sur le matériel. Par conséquent, le contrôle du moulage se fait sur l'épaisseur déterminée par la différence entre la profondeur du moule, la plaque métalliques ajoutée et la hauteur des cales). Il est cependant important d'introduire une épaisseur suffisante de préimprégnés dans le moule sinon, lors de la fermeture de la presse, le matériel ne sera pas comprimé et la plaque résultante sera largement défectueuse . La figure 2.6 montre les détails de la Wabash à travers les moulages "contrôle pression" et contrôle épaisseur".



**Figure 2.5 :** Presse pour le moulage compression des préimprégnés



**Figure 2.6 :** Schématisation du contrôle de la pression (a) et du contrôle de l'épaisseur (b) lors du moulage des plaques.

## **2.6 CARACTÉRISATION RÉHOLOGIQUE**

### **2.6.1 Tests de viscosité**

Les tests de suivi en viscosité ont permis de tracer un profil de la viscosité en pot des deux résines fabriquées. Pour chaque formulation de résine, un échantillon a été prélevé lors de l'imprégnation et a été gardé à la température ambiante dans des conditions semblables à celles du préimprégné. À des dates successives déterminées, des prises de mesures (à l'aide d'un viscosimètre Trombomat) ont été effectuées. Cela a permis de suivre l'évolution de la viscosité en pot des recettes de résine lors du stockage, et éventuellement de les corréler avec les résultats de moulabilités (en terme de flux de résine) obtenus par moulages.

### **2.6.2 Caractérisation par analyse différentielle calorimétrique (DSC)**

Des essais de DSC ont été effectués sur un préimprégné à base de résine P21C100 fabriqué et conservé au congélateur neuf mois (sans subir de modification, tel que constaté par des essais de moulage) et avec des préimprégnés conservés à la température ambiante pendant la même période. Les deux extrêmes donnent alors les indications recherchées quant au vieillissement des résines dans les préimprégnés. Dans le cas de la résine P21P105, cela n'a pas été possible étant donné qu'aucun échantillon de préimprégné n'a été conservé au congélateur.

Les essais de DSC ont porté sur des échantillons prélevés des préimprégnés comme tel plutôt que sur ceux appartenant à des formulations de résines en pot afin de pouvoir s'assurer de tester des matériaux qui évoluent dans leur milieu réel. De plus, cette technique évite d'avoir des formulations rigides de manière précoce dans les pots à cause de l'effet de masse qui y sévit.

La procédure de cuisson utilisée pour les essais de DSC est basée sur le cycle de moulage des plaques. Dans cette optique, l'échantillon testé subit le cycle suivant :

- Équilibre à 25°C ;
- Rampe de 20 °C/min jusqu'à 120 °C ;
- Équilibre à 120 °C pendant 10 min.

## **2.7 CARACTÉRISATION MÉCANIQUE**

Les différents tests mécaniques effectués sur les stratifiés résultants des préimprégnés ont été effectués dans le but premier d'évaluer la variation des propriétés de ces derniers en fonction du temps. En effet, les différentes plaques moulées à intervalles réguliers avec des préimprégné vieillis parallèlement permettaient d'évaluer cet aspect, et donc de caractériser quantitativement l'influence du temps dans chacun des cas. Par ailleurs, cette étude a aussi le double avantage de pouvoir quantifier et caractériser les propriétés mécaniques de la résine dans un environnement réel, soit sous forme de composite renforcé et de comparer les différentes formulations étudiées. Pour ce faire, dans un premier temps, trois tests mécaniques de base ont été choisis, à savoir, des essais de flexion (ASTM D790), de cisaillement interlaminaire (Short Beam Shear Test: ASTM D2344) et des essais d'impact. Par la suite, des essais de traction et de traction transverse (ASTM 3039) sont venus compléter l'étude.

Avant de présenter les divers résultats obtenus, nous ferons une revue rapide de la préparation et du découpage des échantillons à partir de la plaque moulée, pour ensuite donner à la fois les détails ainsi qu'une description des divers tests mécaniques effectués.

### **2.7.1 Préparation des échantillons**

À partir des plaques moulées, les échantillons destinés aux divers tests ont été découpés de deux manières selon l'approche de caractérisation choisie. La figure 2.7-a illustre le cas où les tests mécaniques se font en flexion, cisaillement et impact. Des échantillons destinés à des essais de DMA ont aussi été prévus pour d'éventuels travaux subséquents. La figure 2.7-b montre plutôt le cas où la caractérisation mécanique se fait en traction et cisaillement. Cette façon de procéder pour le découpage des échantillons permet d'obtenir des résultats sur les différents essais à partir d'un composite faisant partie d'une seule et même plaque, et donc d'éviter des problèmes de reproductibilité sur le matériaux autant au niveau de sa formulation que de ses conditions de moulage. Les échantillons ainsi obtenus sont donc tous sensiblement découpés de la même manière, indépendamment du préimprégnés qui a servi à la composition de la plaque. En effet, les dimensions standards suivantes sont respectées dans la mesure du possible:

#### **Cas de la figure 2.7-a**

- 5 échantillons de flexion  $\Rightarrow$  2 cm x 9.5 cm
- 6 échantillons de cisaillement  $\Rightarrow$  1 cm x 3.5 cm
- 4 échantillons d'impact  $\Rightarrow$  7.6 cm x 7.6 cm
- 2 échantillons de DMA (qui serviraient éventuellement)  $\Rightarrow$  1 cm x 7 cm

#### **Cas de la figure 2.7-b**

- 6 échantillons de traction  $\Rightarrow$  2 cm x 9.5 cm + Ajout de talons de 3.8 cm
- 6 échantillons de cisaillement  $\Rightarrow$  1 cm x 3.0 cm

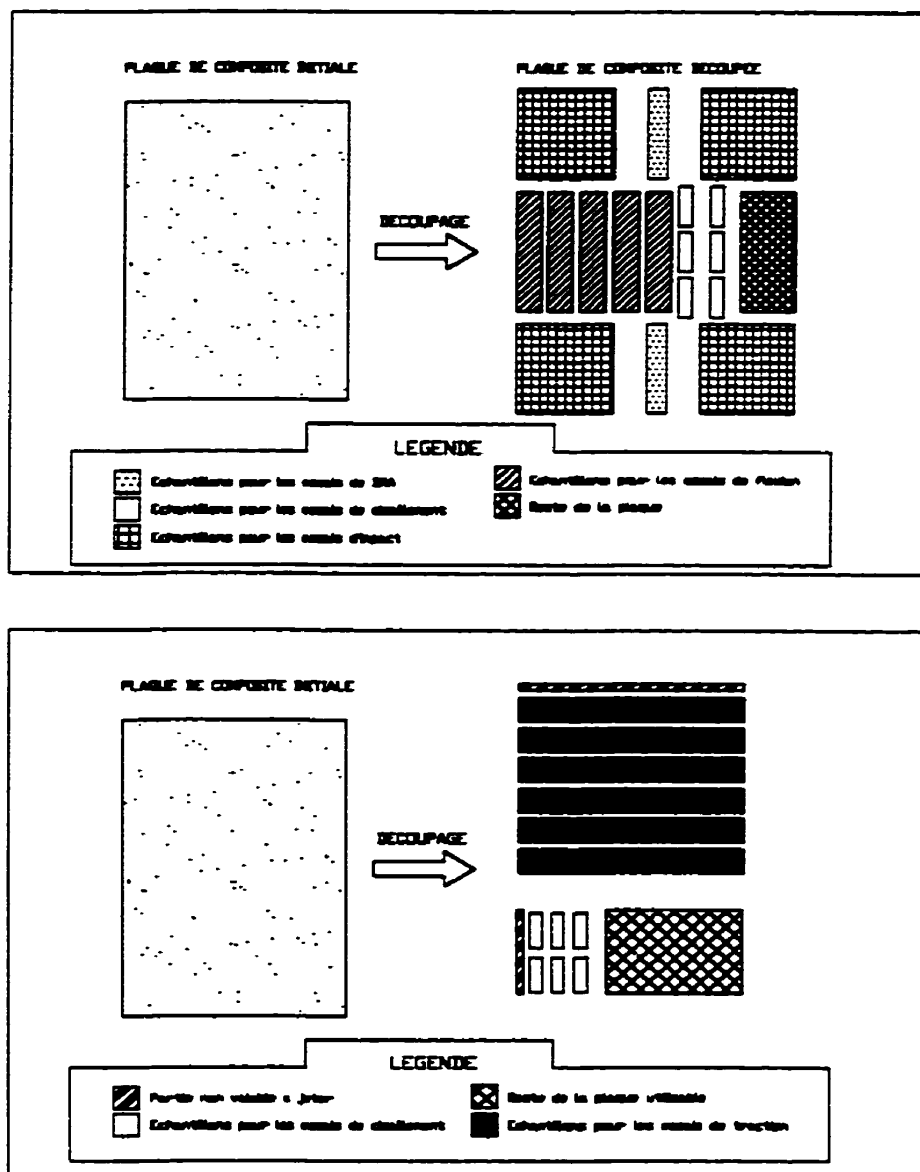


### **2.7.2 Essais de flexion**

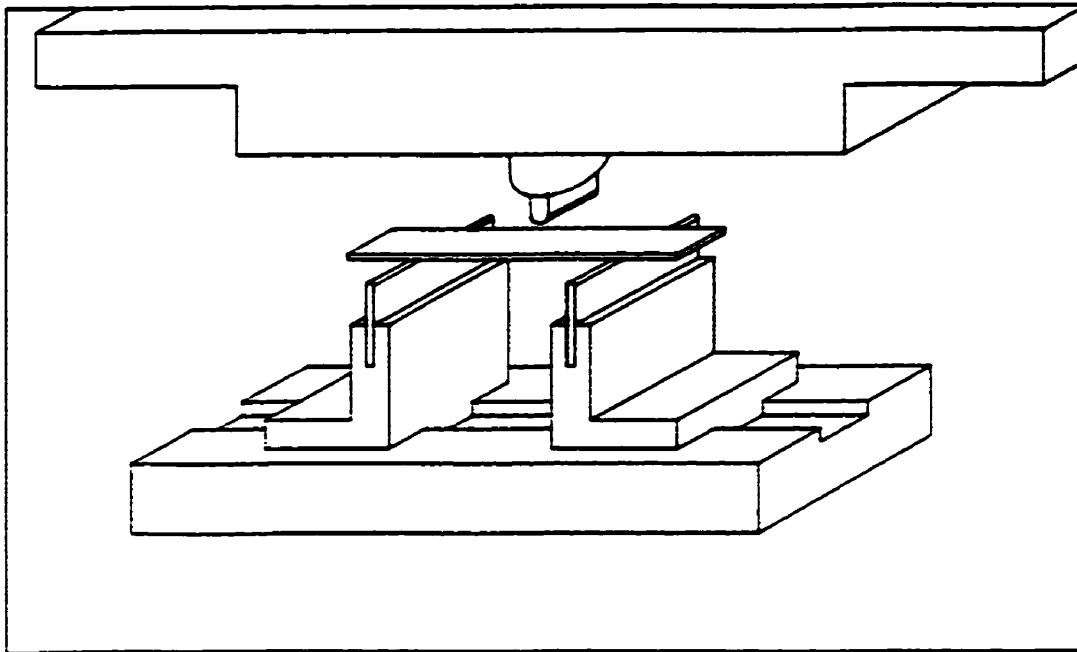
Les essais de flexion (figure 2.8) ont été réalisés selon la norme ASTM D790 à vitesse de déformation constante (2 mm./min.) sur une machine d'essais de marque JJ équipée d'une cellule de charge de 5 kN, et ce, à une température de 23°C. Les données contraintes-déformations ont été enregistrées en temps réel sur un système d'acquisition de données informatique à une fréquence de dix points par seconde. Chaque valeur a été déterminée à partir d'une moyenne de cinq échantillons testés dans les mêmes conditions pour chaque type de plaque. Pour ces essais, le rapport L/h (longueur/épaisseur) a été maintenu à 24 dans pratiquement tous les cas. Effectivement, pour certaines plaques, dont l'épaisseur était trop importante ( $\geq 4$  mm.) le ratio L/h a dû être minimisé compte tenu du matériel à disposition, mais cependant toujours maintenu au dessus de L/h=20.

### **2.7.3 Essais de cisaillement interlaminaire**

Les essais de cisaillement (figure 2.8) ont été réalisés selon la norme ASTM D2344 à vitesse de déformation constante (2 mm./min.) sur une machine d'essais de marque JJ équipée d'une cellule de charge de 5 kN, et ce, à une température de 23°C. Les données contraintes-déformations ont été enregistrées en temps réel sur un système d'acquisition de données informatique à une fréquence de dix points par seconde. Chaque valeur a été déterminée à partir d'une moyenne de six échantillons testés dans les mêmes conditions pour chaque type plaque. Pour ces essais, le rapport L/h (longueur/épaisseur) a été maintenu à 5 dans tous les cas.



**Figure 2.7:** Description de la découpe d'une plaque pour obtenir les échantillons d'essais (a) flexion/cisaillement/impact et (b) traction/cisaillement.

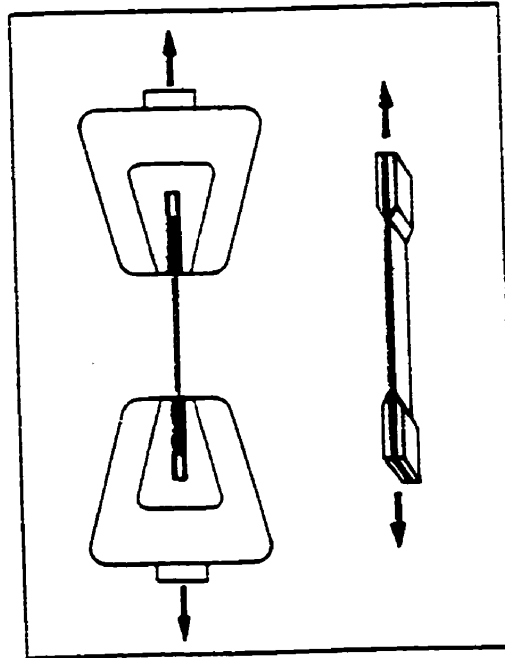


**Figure 2.8:** Montage pour les tests de flexions et de cisaillement interlaminaires.

#### 2.7.4 Essais de traction

Les essais de traction (figure 2.9) ont été effectués sur une machine de marque MTS 810 à vitesse de déformation constante (1.3 mm./min.) selon la norme ASTM 3039 à une température de 23 °C. La sensibilité de la cellule de 100 kN employée a été augmentée afin mieux capter le valeurs des forces de rupture variant de 5 à 25 kN. Les données contraintes-déformations ont été enregistrées en temps réel sur un système d'acquisition de données informatique à une fréquence de dix points par seconde. Chaque valeur a été déterminée à partir d'une moyenne de cinq échantillons testés dans les mêmes conditions pour chaque type de plaque. Dans ce cas, tous les échantillons ont été modifiés de manière à leur ajouter des talons en aluminium de 38 mm., de façon à minimiser les concentrations de contraintes aux mâchoires auto-serrantes employées.

Par ailleurs, dans tous les cas le rapport  $L/h$  (longueur/épaisseur) a été maintenu supérieur à 25.



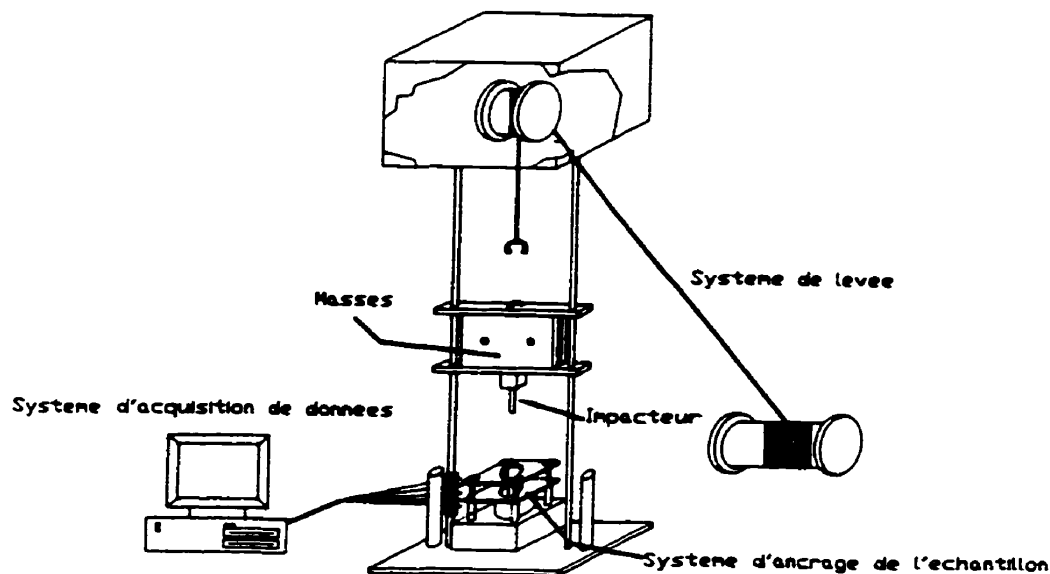
**Figure 2.9 :** Schéma du montage pour les essais de traction.

### 2.7.5 Essais d'impact

Ces tests ont été effectués sur la machine d'impact Dynatup CRC-8250 (figure 2.10) dans des conditions expérimentales toujours identiques au niveau de la configuration du montage. Cet aspect entraîne cependant le fait que le rapport  $R/h$  (ou  $R$  est le rayon des ouvertures circulaires des plaques de support sur lequel repose le spécimen à tester) n'est pas constant pour les différentes plaques testées si leurs  $W_f$  (taux massique de fibres) respectifs n'est pas constant. En effet, si le  $W_f$  est variable d'un cas à l'autre, l'épaisseur des plaques est automatiquement influencée. Pour parer partiellement à cet aspect, et de manière à uniformiser les résultats, lors du calcul des énergies et forces obtenues lors des essais, les valeurs obtenues seront divisées par les épaisseurs des différents spécimens si celles-ci sont variables. Il n'en reste pas moins que les conditions d'essais fixes pour le système se résument aux paramètres suivants:

- Vitesse de l'impacteur juste avant contact: 3 m/s ;
- Masse de l'impacteur: 12.42 kg;
- Cellule de données: 5000 lbs;
- Diamètre de la tête de l'impacteur: 12.7 mm.
- Diamètres des ouvertures circulaires des plaques de support: 51 mm.

Les tests d'impact ont été menés de façon à atteindre la pénétration complète du spécimen testé, de manière à obtenir dans chacun des cas, soit par rupture brutale ou par perforation, la force maximale atteinte ainsi que les énergies absorbées à cette force et sur la totalité du test. D'autre part, toutes les autres caractéristiques relatives à l'impact, y compris celles préalablement citées, ont été déterminées directement à partir du système d'acquisitions de données relié à la machine.



**Figure 2.10:** Schéma du montage de la tour d'impact.

## 2.8 CONCLUSION

Trois aspects principaux ont été abordés dans ce chapitre, soient la mise en œuvre des préimprégnés, leur mûrissement et la caractérisation des stratifiés qui en résultent.

Les essais de mise en œuvre des préimprégnés ont permis de déterminer une procédure efficace, particulièrement dans le cas plus délicat où la résine P21P105 intervient. Par ailleurs, des tests divers lors des imprégnations ont permis de raffiner les paramètres qui permettent l'obtention de préimprégnés tels que désirés.

La méthodologie adoptée pour caractériser le vieillissement des préimprégnés et son influence sur les propriétés mécaniques se résume à une suite de tests effectués chronologiquement en parallèle. En effet, les caractéristiques de moulage et de pégosité sont déterminés à partir de fabrication périodique de stratifiés à partir des stocks de préimprégnés mûris à la température ambiante. Pour en évaluer le vieillissement de la résine, des tests de DSC doivent être alors effectués parallèlement, de la même manière qu'un suivi en viscosité afin, dans ce cas, de tracer un profil de l'évolution de la viscosité en pot des recettes de résines. Par la suite, l'évolution du préimprégné étant explicite sur tous ces points, il sera plus aisé de discuter de l'évolution des propriétés mécaniques.

À partir de cette procédure expérimentale, une série de résultats importants autant au niveaux industriels, rhéologiques que mécaniques ont émanés, et dès lors, le chapitre suivant se penche sur leur interprétation.

## **CHAPITRE 3**

### **RESULTATS ET DISCUSSION**

#### **3.1 INTRODUCTION**

Ce chapitre est le corps de l'ouvrage étant donné qu'il présente la synthèse des résultats obtenus sur les résines et les préimprégnés vieillis. Le but à atteindre, rappelons le, était de déterminer l'interdépendance des paramètres reliés au vieillissement, au moulage et aux propriétés mécaniques des préimprégnés. Par conséquent, des suivis de viscosité en pots de résines vieilles et des études de comportement au moulage des préimprégnés mettent en évidence tout l'aspect du comportement rhéologique des matériaux testés. Par la suite, les propriétés mécaniques des stratifiés en résultants ont été menées à travers des tests d'impact, de cisaillement interlaminaire et de traction afin d'évaluer l'effet du vieillissement de la résine sur ces dernières.

Les différents points de cette étude sont abordés séparément cependant il est impératif de toujours les relier, particulièrement en ce qui a trait à l'étude des résines et du comportement au moulage des préimprégnés. Une corrélation certaine sera alors mise en évidence. Dans tous les cas c'est l'influence du vieillissement des préimprégnés qui sera l'axe de l'étude.

#### **3.2 MÛRISSEMENT DES RÉSINES**

Initialement près de dix recettes de chaque formulation ont été étudiées en terme de vieillissement à la température ambiante. Suite à des mesures de viscosité de chacune d'elles, et en fonction de leur comportement, deux recettes de résines, à savoir la

P21C100 et la P21P105 ont été sélectionnées pour l'étude. Par la suite, le mûrissement des résines a été simultanément effectué par des mesures de viscosité en pots ainsi que par un suivi au moulage des différents préimprégnés générés. La corrélation établie entre ces deux caractéristiques permettant alors d'optimiser la période de maturation avant moulage dans le cas de pièces réelles.

Les deux recettes retenues sont certes différentes par leurs compositions, mais ce qui les distingue principalement reste l'agent épaississant qu'elles contiennent. En effet, si pour la recette P21C100 c'est le MgO qui joue ce rôle, dans le cas de la résine P21P105 c'est le Crystic qui y fait office. Ceci a des conséquences non seulement sur le mode d'épaississement qui est chimique dans le premier cas et physique dans le second, mais aussi et surtout sur le comportement rhéologique de la résine, sur l'évolution de sa viscosité, et, conséquemment, sur la moulabilité et les propriétés mécaniques des stratifiés qui en résultent. Cette section se penche sur les caractéristiques rhéologiques de chacune de ces résines.

Les résultats présentés ici sont issus de tests de viscosités effectués chronologiquement à l'aide d'un viscosimètre Trombomat dans des pots contenant les résines étudiées. Les pots fermés ont été conservés dans des conditions de température et humidité ambiante pendant toute la durée du suivi et manipulés seulement lors des prises de mesures.

### **3.2.1 Étude du mûrissement en pot pour la résine P21C100**

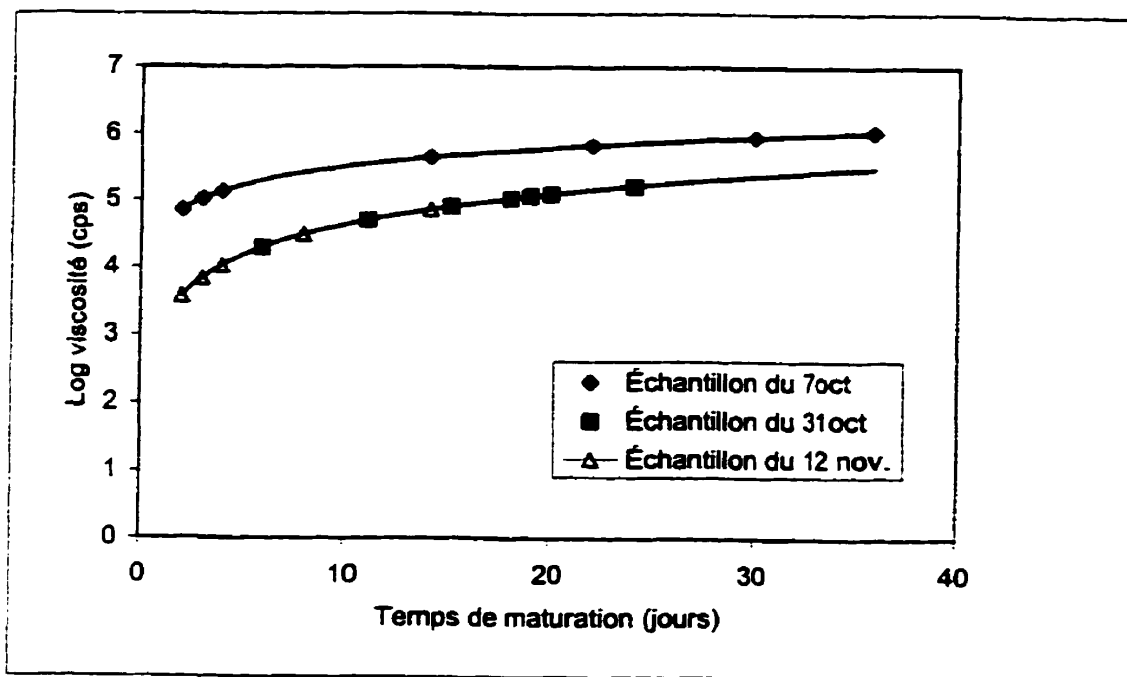
Trois différents lots de la recette P21C100 ont été testés dans ce cadre. Le tableau 3.1 indique la variation viscosité/temps de l'échantillon du 31 octobre (dont la résine a servi pour les plaques du type PCPR0025) sur une période de 22 jours. La figure 3.1 représente la courbe associée à ce tableau et montre par le fait même le



comportement de deux autres échantillons de résines de recette identique mais dont les constituants proviennent de lots différents. On remarque le comportement typique d'une résine à épaississement chimique, c'est à dire une augmentation importante de la viscosité surtout pendant les premiers jours de maturation, puis un ralentissement de l'évolution, menant jusqu'à une quasi stabilisation de la viscosité finale atteinte. Toutefois, les suivis de viscosité des trois échantillons de la recette P21C100 montrent une différence notable au niveau des valeurs de viscosités atteintes en fonction du temps pour l'échantillons du 7 octobre versus ceux du 31 octobre et 12 novembre. En fait, cette variation est principalement attribuée au fait que pour le premier lot la résine était issue d'un baril différent, de même que le catalyseur qui provenait d'une nouvelle bouteille. Cette hypothèse est d'ailleurs vérifiée par la répétition des résultats obtenus avec le lot du 12 novembre fabriqué à partir des mêmes constituants que celui du 31 octobre. La difficulté de reproduire les mêmes courbes de maturation d'un essai à l'autre montre le manque de contrôle associé aux matières premières et la primordialité de maîtriser les autres paramètres accessibles. En effet, mis à part la provenance des constituants, d'autres éléments cruciaux interviennent dans le processus de maturation de cette recette, autant au niveau de la préparation comme tel (ordre d'introduction des ingrédients, temps de mélange, ...) que des conditions de stockage de l'échantillon qui affectent fortement le MgO (température de rangement, humidité ambiante, ...). C'est pourquoi tous ces paramètres ont été, dans la mesure du possible, les plus reproductibles.

Tableau 3.1 : Évolution en pots de la recette P21C100 (lot du 31 oct)

Temps	3 heures	2 jours	5 jours	7 jours	14 jours	22 jours
Température	20°C	19°C	19°C	18°C	18°C	21°C
Viscosité	20000 cps	54400 cps	92000 cps	324000 cps	529600 cps	641600 cps
Description qualitative	Gluant, coule sous son propre poids.	Coule sous son propre poids.	Coule sous son propre poids.	S'étire en fils épais qui coulent lentement. La masse coule lentement	S'étire en fils épais qui coulent lentement. La masse coule lentement	S'étire en fils épais qui coulent lentement. La masse coule très lentement



**Figure 3.1** : Suivi de la variation de viscosité pendant la maturation en pots de la recette P21C100 pour trois lots différents.

### 3.2.2 Étude du mûrissement en pot pour la résine P21P105

Lors de la préparation de la recette P21P105, le mélange des constituants se fait à une température de 70°C, (qui sera d'ailleurs conservée lors de l'imprégnation des tissus) afin de permettre au Crystic de se liquéfier et de se mélanger à la résine. Cependant, cette recette a la particularité d'épaissir très rapidement dès que la résine baisse en température, autours de 45 °C, pour ensuite atteindre l'état de gel à la température ambiante. C'est donc sous forme de gel, représentatif de son état en préimprégnés que la résine a été testée en pots.

Le tableau 3.2 indique l'évolution de la viscosité de la résine P21P105 à température ambiante sur une période de 23 jours. Aucune variation notable n'apparaît lors des différentes prises de mesures, et le décalage obtenu est attribuable aux manipulations comme telles plutôt qu'à une évolution éventuelle de la résine. En fait il semble que la viscosité de la résine à l'état de gel reste constante sur au moins 23 jours, indiquant ainsi une concordance avec les données de la compagnie Scott Badder [50] quant à l'évolution de la viscosité du Crystic en solution. Enfin, il faut préciser que la résine retourne à l'état liquide par simple chauffage (70°C) du pot et retrouve son état initial si la température s'abaisse de nouveau.

Tableau 3.2 : Évolution en pot de la recette P21P105.

Temps	2 jours	7 jours	14 jours	23 jours
Température	19°C	18°C	18°C	18°C
Viscosité	302*10 <sup>4</sup> cps	304*10 <sup>4</sup> cps	296*10 <sup>4</sup> cps	288*10 <sup>4</sup> cps
Description qualitative	Au plateau se tient sous son propre poids. Même mélangée ne colle pas au toucher.	Se tient même brassée. Ne colle pas au doigts, ne s'étire pas en fils.	←Même chose	←Même chose Le trou du centre fausse les données lors des mesures de viscosité.

### 3.3 MÛRISSEMENT DES PRÉIMPRÉGNÉS

L'étude du vieillissement des préimprégnés dans des conditions de température et humidité ambiante a été effectuée à deux niveaux sur une durée de plus de cinq mois. D'une part sur le plan de l'aspect physique de ces derniers autant au niveau de leur maniabilité (pégosité) que des pertes au pelage qu'ils entraînent, et d'autre part, sur leur comportement au moulage. Une combinaison de deux tissus associés aux deux recettes de résine, la P21C100 et la P21P105, soient quatre préimprégnés seront respectivement abordés séparément.

Les points principaux qui servent donc à caractériser aussi bien qualitativement que quantitativement l'influence du mûrissement sur les différents préimprégnés se résument comme suit :

Avant moulage :

- Le temps et la température de mûrissement;
- La pégosité du préimprégné;
- Les pertes au drapage.

Après moulage :

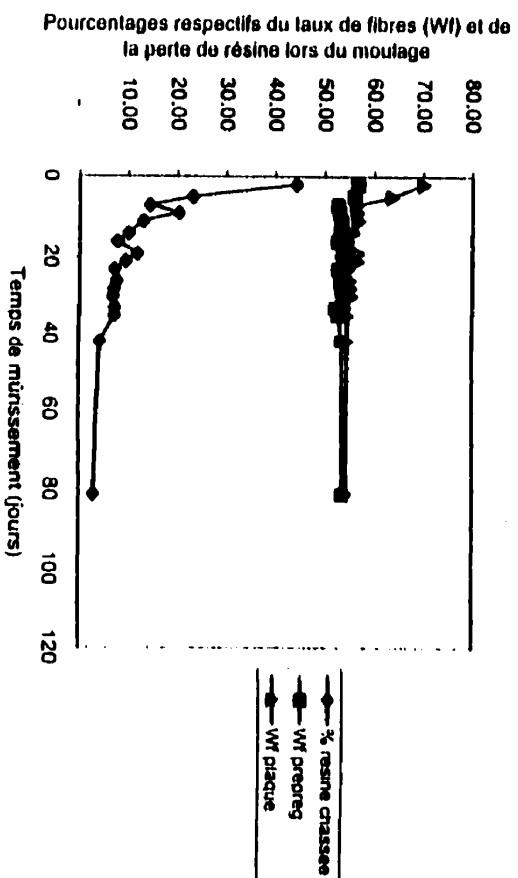
- Le pourcentage de résine chassée;
- L'épaisseur de la plaque moulée;
- L'aspect de la plaque moulée.

Dans tous les cas le paramètre étudié est principalement l'évolution de la perte de résine au moulage pour une pression fixée de 114 psi. En effet, lors de la fermeture de la presse, la température de l'empilement de préimprégnés augmente et la viscosité de la résine diminue alors temporairement avant que la réticulation ne commence. Ce bref délai permet à la résine en excès de s'échapper du moule à travers les jeux entre les deux plateaux de la presse. Or, pour un renfort donné, l'état initial de la résine va affecter ce comportement, et c'est justement ce point qui est étudié.

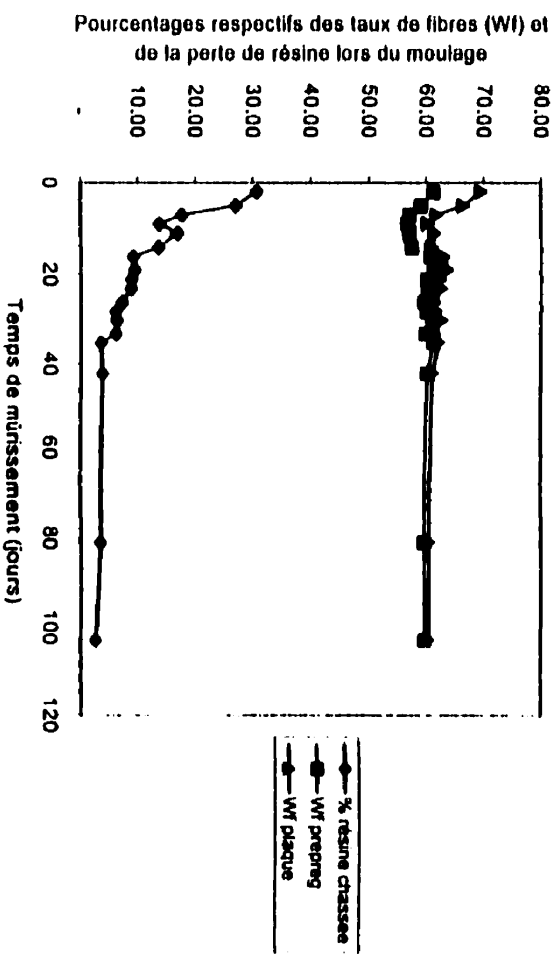
### **3.3.1 Préimprégnés à base de résines P21C100**

Les trois études parallèles sur les préimprégnés à base de résine P21C100 ont mené à la fabrication de différents stratifiés dont les numéros de plaques sont respectivement PCPR0022, 23 et 25, tel que codifié dans le tableau 2.3 du chapitre 2.

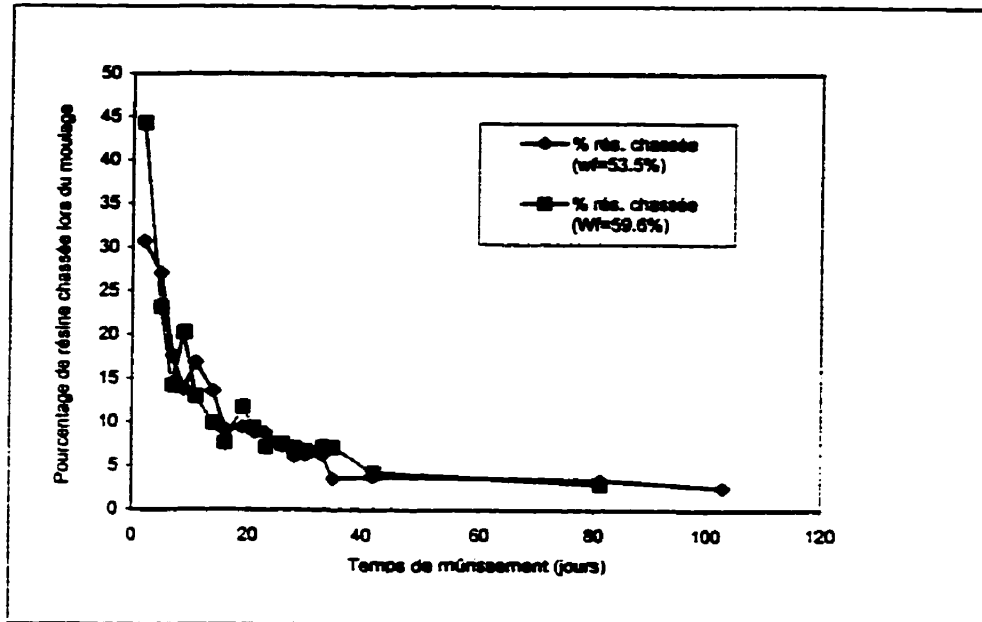
Initialement, le comportement au moulage a été abordé par la fabrication des plaques PCPR0022 composées de tissu U1208 et de résine P21C100. Cependant, les premiers jours de maturation du préimprégné ont été négligés à cause d'un espacement temporel trop important entre chaque moulage de sorte que les phénomènes initiaux n'ont pu être suivis. De plus, le taux de fibres de ce dernier n'était pas constant et influençait donc les résultats du moulage. Par conséquent, les résultats générés par cette étude initiale ont été majoritairement écartés. Deux autres préimprégnés de compositions identiques mais contenant un taux de verre initial différent (taux de fibres constants pour l'ensemble du rouleau imprégné), ont permis de mettre en place une étude à la fois plus raffinée et plus précise menant à la fabrication des plaques PCPR0025. En effet, pour le type de résine utilisée, les premiers jours de mûrissement sont déterminants dans le processus d'épaississement et influencent directement le comportement au moulage. Dès lors, un suivi du moulage des plaques PCPR0025 a été effectué à intervalles réguliers de deux jours sur une période de plus de 30 jours (jusqu'à stabilisation du pourcentage de résine chassée) et à intervalles plus espacés par la suite. Enfin dans ce contexte une dernière étude a été entreprise sur un autre préimprégné fabriqué cette fois avec du tissu mat, menant à la fabrication des plaques du type PCPR0023. Les figures 3.2 à 3.6 qui suivent donnent tous les résultats relatifs à ces travaux.



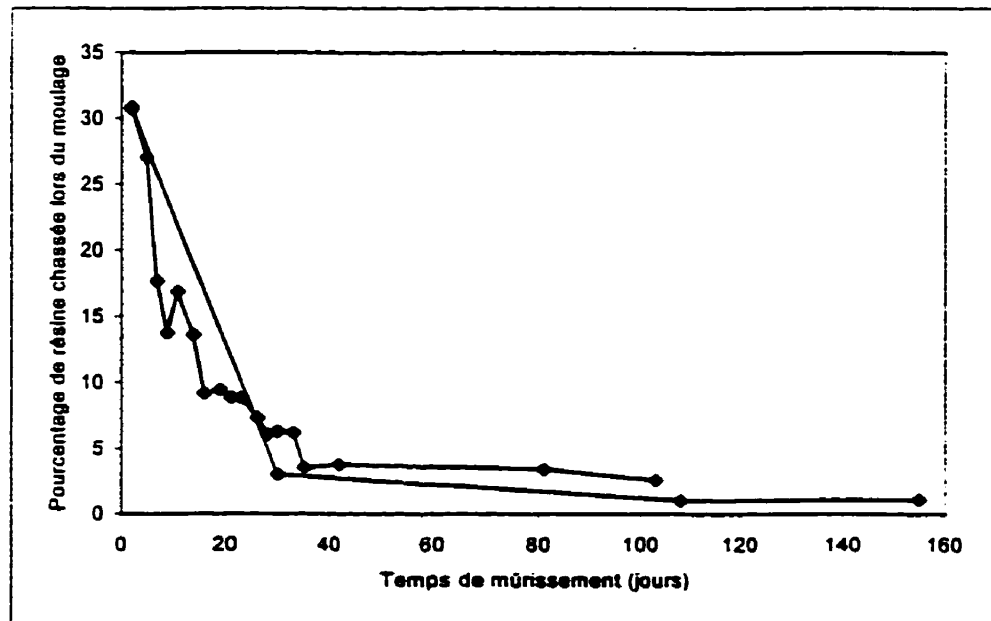
**Figure 3.2 :** Évolution de la moulabilité d'un préimprégné de type U1208/P21C100 en fonction du mûrissement à la température ambiante.



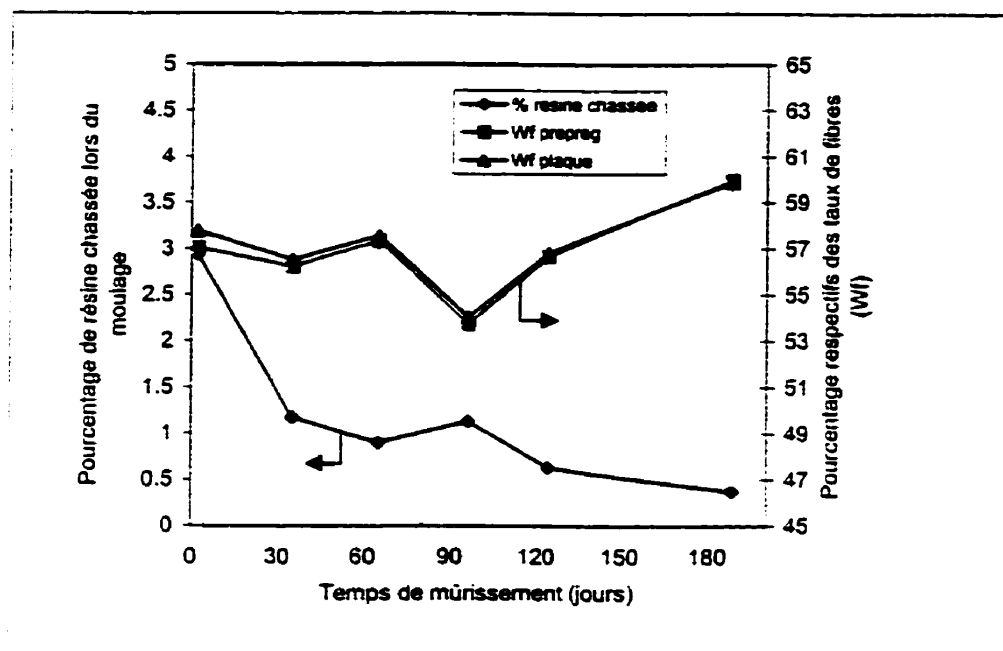
**Figure 3.3 :** Évolution de la moulabilité d'un préimprégné de type U1208/P21C100 (numéro 2) en fonction du mûrissement à la température ambiante.



**Figure 3.4 :** Influence du taux massique de fibres (Wf) initial des préimprégnés de type U1208/P21C100 sur le pourcentage de résine chassée lors du moulage.



**Figure 3.5 :** Étude comparative de l'évolution de la moulabilité de deux préimprégnés de type U1208/P21C100 dont les constituants proviennent de deux lots différents



**Figure 3.6** : Évolution de la moulabilité d'un préimprégné de type G10 Cotech EM0060/P21C100 en fonction du temps de mûrissement à la température ambiante.

Dans le cas des préimprégnés faits à partir de tissu U1208 et de résine P21C100, la maturation optimale est atteinte au bout de 25 jours de mûrissement à la température ambiante, période nécessaire pour que le préimprégné soit bon au tact, propre au touché, que le pelage n'entraîne qu'une faible et constante perte de résine, et enfin que les conditions de moulage soient contrôlables. Le moulage du préimprégné bien mûri n'entraînera alors qu'une perte de résine évaluée à près de 4% du contenu initial alors qu'elle sera de l'ordre de 30% les premiers jours. Cette diminution attribuable à l'évolution de viscosité de la résine dans le préimprégné suit une régression du type exponentielle et se stabilisera par la suite au bout d'environ une vingtaine de jours (figure 3.2 à 3.5). Par conséquent, pour obtenir le taux de fibres voulu dans la pièce finale, il faudra prévoir lors de l'imprégnation un taux de fibres près de 4% inférieur, quelle que soit, pour un intervalle raisonnable ( $45\% \leq TWf \leq 70\%$ ), la quantité initiale de



résine dans le renfort. En effet, la figure 3.4 montre que le pourcentage de résine chassée du moule sera très rapidement le même pour des préimprégnés dont le TWf initial est différent, soit 53.5% dans un cas et 59.6% dans l'autre. Le processus d'évacuation de la résine s'effectue dans un laps de temps donné, juste avant que la réticulation ne prenne le dessus. Ainsi, pour une même pression d'écrasement du renfort, la courbe d'évolution de la viscosité des résines pendant la cuisson sera sensiblement identique dans les deux cas et le débit de résine vers l'extérieur suivra alors le même scénario d'évacuation.

Par ailleurs, le deuxième type de préimprégné fait à base de tissus mat réagit différemment du précédent. En effet, dans ce cas, le pourcentage de résine chassée lors du moulage est très faible dès les premiers jours de maturation et atteint un plateau très proche des valeurs initiales. La figure 3.6 relate d'ailleurs cette évolution. Cette différence marquée dans le comportement au moulage, comparativement au cas précédent, est principalement attribuée à l'influence des tissus utilisés. En effet, cette variation de réponse au moulage a non seulement été mise en évidence par les préimprégnés cités précédemment, mais aussi appuyé par des essais de moulage effectués sur des tissus roving-roving imprégnés de la recette P21C100. Dans ce dernier cas, le comportement au moulage se différenciait nettement des plaques PCPR0025 (figures 3.2 à 3.5) pour s'apparenter plutôt à celui des plaques PCPR0023 (figure 3.6).

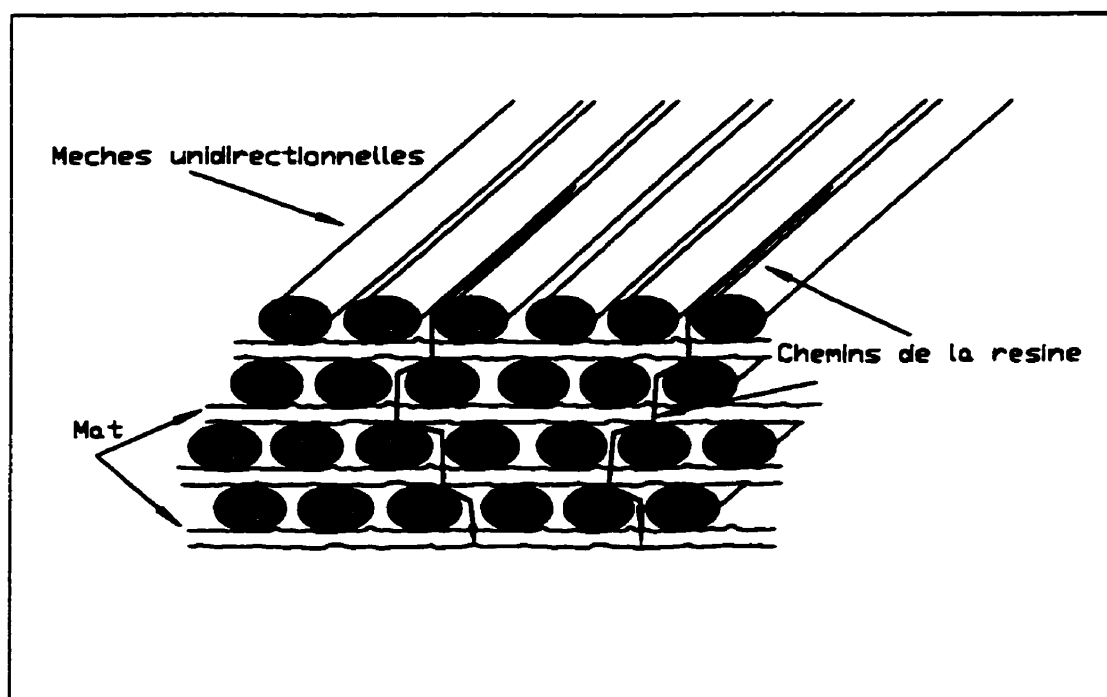
Il est globalement envisageable d'attribuer cette variation du comportement au moulage à deux paramètres, la résine ou le tissu. Dans le premier cas, des essais de viscosités en pots (figure 3.1) ont effectivement montré que les valeurs obtenues sont affectées par le lot de résine utilisé, ce qui aurait été transposable au cas des préimprégnés fabriqués indépendamment les uns des autres. Cependant, en ce qui concerne la perte de résine lors du moulage, les conditions sont particulières en ce sens que la résine est portée à haute température et que sa viscosité en est fortement affectée à la baisse, permettant ainsi au fluide de s'écouler à travers le renfort. Même si l'état

initial de viscosité de la résine n'est pas le même, cette étape tend à uniformiser les différents lots de résines au niveau du comportement de l'écoulement pour un tissu donné. La figure 3.5 montre ainsi que pour deux lots de préimprégnés du type U1208/P21C100 dont la résine provient de deux sources différentes, le comportement au moulage sera très sensiblement le même.

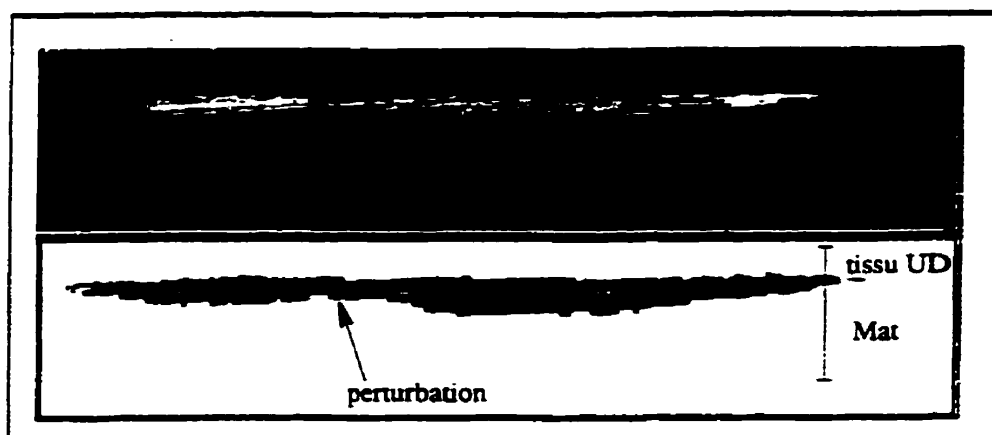
En fait, c'est surtout l'architecture du renfort et la stratification qui vont affecter l'écoulement de résine dans le préimprégné et par conséquent la perte de résine lors du moulage. Des travaux effectués par Bréard J. [57] relatifs au procédé RTM montrent en effet que pour des injections transverses, l'écoulement du fluide aura un comportement tout à fait différent selon le type de tissus mis en cause. Par analogie avec ce procédé, dans le cas du moulage compression, lors de la fermeture de la presse, la résine va s'écouler dans toutes les directions, particulièrement dans celles transverses et longitudinales. Or, c'est justement le rapport entre les perméabilités dans ces deux directions qui va guider le type d'écoulement et refléter l'aptitude du fluide à se propager à travers le renfort. Dans le cas du moulage compression le milieu étudié est saturé en résine puisqu'il s'agit de préimprégnés alors qu'au niveau du RTM, le renfort est sec. Cependant dans les deux cas, il y aura écoulement de résine à travers un milieu poreux, et c'est le parallèle établi entre ces deux approches qui permet d'expliquer les phénomènes rencontrés.

Ainsi, dans le cas des préimprégnés à base de tissu U1208 (mat/UD), l'écoulement de la résine sera très prononcé selon le sens chaîne du tissu étant donné que l'écoulement dans cette direction est largement favorisé par le rapport des perméabilités  $K_x/K_z$  qui se situe autour d'une valeur de cinquante. En effet, pour se propager selon la direction transverse, la résine doit se frayer un chemin à travers et entre les différentes mèches du tissu (figure 3.7). Or il est clair que pénétrer à l'intérieur de ces mèches où la porosité est localement extrêmement faible s'avère difficile. La résine va donc à la fois principalement contourner ces obstacles, et de manière moins prononcée, les traverser.

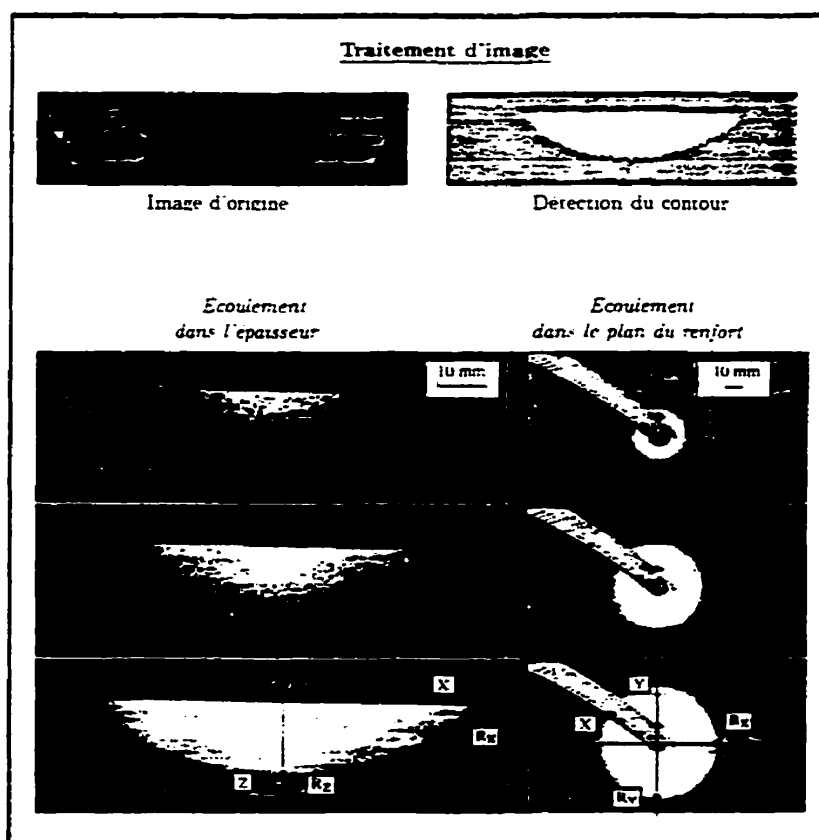
Parallèlement, elle pourra se propager dans la direction longitudinale sans rencontrer d'obstacle et y avancer bien plus rapidement (figure 3.8). Dans le cas du tissu mat, le rapport des perméabilités  $K_x/K_z$  est beaucoup moindre que dans le cas précédent et tourne autour d'une valeur de un à cinq. Dans ce cas, la résine aura presque autant de facilité à se propager dans un sens plutôt que dans un autre et le phénomène de direction préférentielle d'écoulement perd toute son importance. Ainsi, la résine va s'écouler à travers ce renfort afin de combler les espaces vides entre les fibres enchevêtrées et ce de manière quasi uniforme dans toutes les directions (figure 3.9). Ce sont majoritairement ces phénomènes qui expliquent pourquoi la résine aura tendance à être évacuée en grande quantité, et très rapidement du moule lors de la fermeture de la presse pour un tissu UD/mat, alors que le débit sera à la fois plus lent est beaucoup moindre si le tissu mis en cause est un mat.



**Figure 3.7 :** Écoulement de la résine dans un préimprégné à base de renfort unidirectionnel/mat lors du moulage compression.



**Figure 3.8** : Injection 3D à travers un multicouche UD/Mat (réf. 57).



**Figure 3.9** : Visualisation d'un empilement de mat. Observation des avancées du front à trois instants différents (réf. 57).

Au niveau de l'aspect surfacique des plaques fabriquées, c'est la combinaison du tissu et du degré de mûrissement de la résine qui vont déterminer les porosités de surface. En effet, plus la résine est vieillie plus sa viscosité initiale est importante et plus il lui sera difficile de s'écouler à travers le renfort. Or, elle entraînera avec elle toutes les bulles d'air emprisonnées dans ce dernier jusqu'à l'extérieur de l'empilement si la réticulation n'a pas lieu avant. Dans le cas d'un UD/mat, tel le U1208, l'évacuation de résine (et des impuretés transportées) se fait rapidement, avant justement que la réticulation n'ait prise toute son ampleur, alors que pour le cas du tissu mat la résine sortira du moule moins rapidement et aura alors tendance pendant le processus à figer les bulles d'air à l'endroit alors atteint, soit sur les parties externes du stratifié. De plus, à même entrefer, les renforts mats contiennent généralement une porosité plus élevée que les UD, et par conséquent plus d'air emprisonné. Tous ces paramètres réunis expliquent pourquoi il est compréhensible d'avoir des défauts de surface (bulles d'air) beaucoup plus importants sur les plaques du type PCPR0023 (CotechEM0060/P21C100) seulement au bout de quinze jours de maturation du préimprégné alors qu'ils n'apparaissent sur les stratifiés du type PCPR0025 (U1208/P21C100) seulement qu'après un mois et demi, et encore, beaucoup moins prononcés.

En ce qui a trait à la perte de résine au pelage, il faut faire référence à l'importance de plusieurs paramètres. Premièrement, au niveau de l'imprégnation même, les conditions de mise en œuvre (température, vitesse des rouleaux, entrefer entre ceux ci,...) vont affecter entre autres la viscosité de la résine, le temps du bain résine/renfort, la pression appliquée, et par conséquent tout ce qui réfère à la mouillabilité. Les perméabilités du renfort, particulièrement celle transverse, jouent aussi un rôle prépondérant sur la capacité d'infiltration de la résine ou de sa rétention en surface. Enfin, les films protecteurs de polyéthylène utilisés comme support dans le préimprégné vont aussi affecter la quantité de résine perdue au pelage à cause de leur affinité plus ou moins importante à retenir la résine. Par conséquent, les valeurs obtenues dans le cadre de cette étude doivent être regardées avec relativisme. Ainsi,

pour le préimprégné de type U1208/P21C100, la perte de résine au pelage pourra aller en fonction du TWf initial des préimprégnés de 20 à 40 g/m<sup>2</sup> pour les premiers jours de maturation et diminuer de la même manière que le pourcentage de perte de résine au moulage jusqu'à des valeurs de 5 g/m<sup>2</sup> au bout de 20 jours de mûrissement à la température ambiante. Après un mois, les pertes de résine au pelage seront dans tous les cas quasi inexistantes. Par contre, pour le préimprégné avec le renfort mat, dès les premiers jours, la perte de résine au pelage est négligeable, voir même nulle, principalement grâce à la capacité d'absorption du tissu mat!

Par ailleurs, le fait de conserver au congélateur des préimprégnés permettra de garder stable la viscosité de la résine sur une période d'au moins quatre mois. Ainsi, après retours à la température ambiante, toutes les caractéristiques initiales qu'il possédait avant et après moulage sont retrouvées. Les plaques PCPR0025 numéro 40, 42 et 44 données à l'annexe B illustrent ces faits.

### **3.3.2 Préimprégnés à base de résines P21P105**

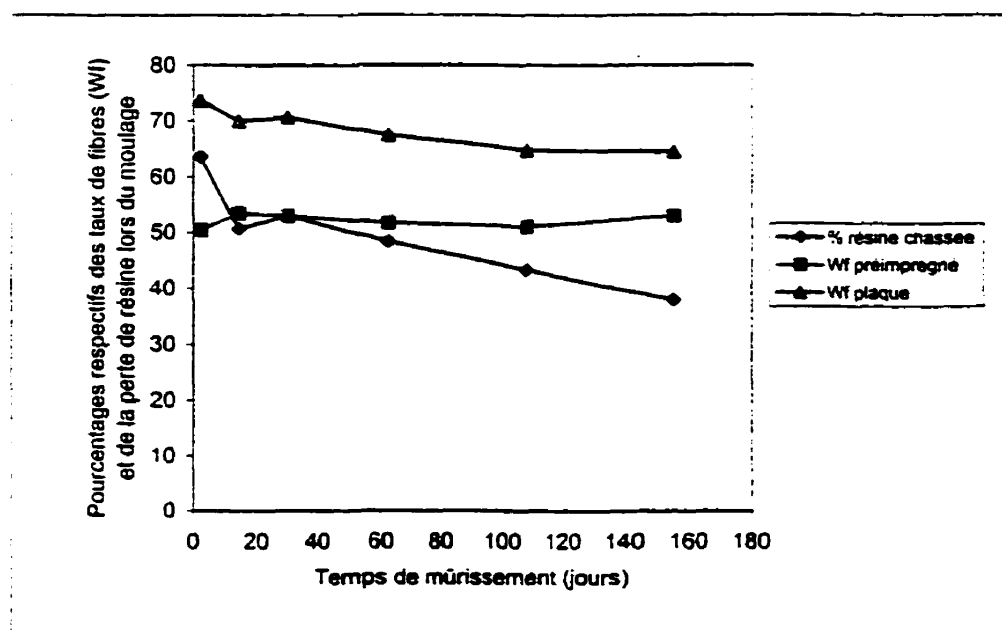
Les deux études sur les préimprégnés à base de résine P21P105 ont mené à la fabrication de différents stratifiés dont les numéros de plaques sont respectivement PCPR0021 et 24, tel que codifié dans le tableau 2.3 du chapitre 2.

Dans les deux cas de préimprégnés l'évolution des paramètres de l'étude de maturation est sensiblement la même et se traduit par une constante perte de résine au drapage alors que le pourcentage de perte de résine lors du moulage diminue très peu en fonction du temps, symptôme d'un épaissement restreint de la résine à la température ambiante. À cause du processus de gelification très rapide de la résine lors de la mise en œuvre des préimprégnés, la quantité de celle-ci présente sur les films de polyéthylène après pelage sera constante dans le temps et de l'ordre de 3 à 7 g/m<sup>2</sup> respectivement pour

les préimprégnés à base de renforts U1208 et CotechEM0060. Encore une fois, il faut préciser que les conditions de mise en œuvre ainsi que les paramètres des matériaux vont largement affecter ces valeurs et qu'il faut donc les prendre avec un certain relativisme.

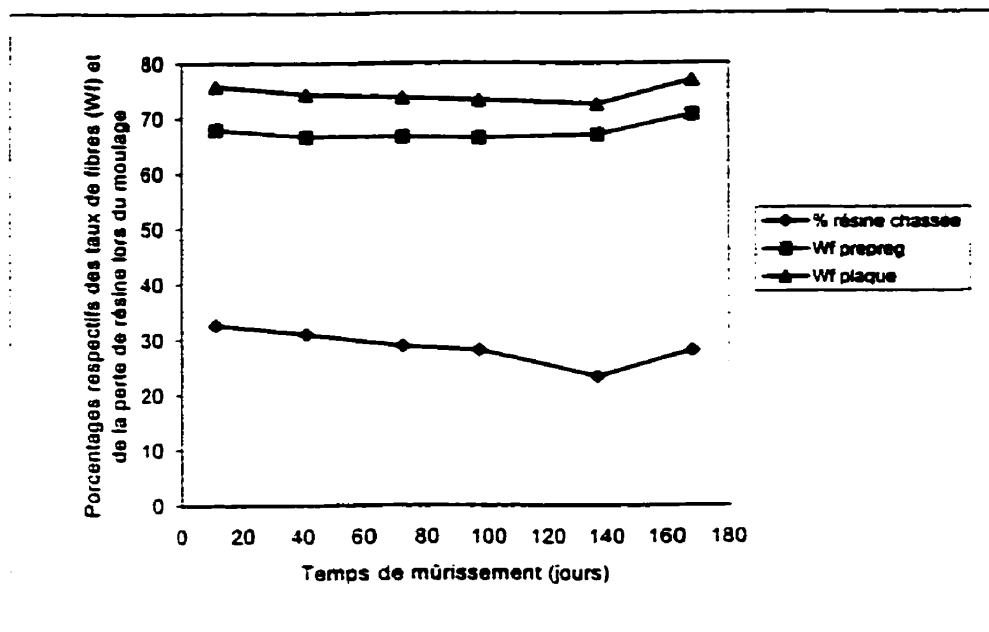
Pour ce qui est du mûrissement de la résine à la température ambiante, contrairement à la documentation fournie par la compagnie Scott Badder [50] qui prône une invariabilité du comportement de la viscosité de la résine, il faut noter que celle-ci va quand même subir un épaississement sensible si la période temporelle est suffisamment importante. Lors du suivi de viscosité en pot ce phénomène n'a pu être observé car l'étude portait sur une durée trop courte pour le cas concerné. Les figures 3.10 et 3.11 montrent à travers l'évolution de la moulabilité de deux types de préimprégnés une diminution de la perte de résine au moulage, et proportionnellement une augmentation des épaisseurs des plaques fabriquées. Toutefois, il faut aussi attribuer en partie cette diminution au fait que le pourcentage initial de fibres dans le préimprégné varie quelque peu et affecte conséquemment les résultats. En effet, si le TWf dans le préimprégné augmente, cela indique que la quantité de résine a proportionnellement diminué, et donc qu'il s'en échappera moins que dans un cas au TWf plus faible puisque la fermeture du moule sera complète et l'épaisseur contrôlée par les cales (figure 2.6-b). Cela est valable si nous prenons comme hypothèse que le processus d'évacuation de la résine avant réticulation s'effectue dans un laps de temps donné à peu près invariable, quel que soit le mûrissement du préimprégné. Étant donné qu'un épaississement sensible de la résine a été noté, cette hypothèse reste valable. La combinaison de ce phénomène et du mûrissement de la résine explique alors de manière générale l'évolution des courbes de la figure 3.10. En fait, si la résine P21P105 se retrouve à l'état de gel à la température ambiante, elle gardera à peu près toujours le même comportement au moulage lors de la fermeture des plateaux de la presse, c'est à dire qu'elle se liquéfiera de la même manière pour évoluer dans le renfort. Ici encore, il est possible de distinguer l'influence du renfort sur le taux de résine chassée de la cavité du moule et y attribuer les mêmes explications que celles données en détail à la section

3.3.1. En fait, le seul point majeur qui différencie les deux cas sera l'évolution de la viscosité de la résine en fonction du temps de maturation et son influence sur la moulabilité des préimprégnés. En effet, dans le cas présent, la viscosité ne varie presque pas et garde ainsi quasiment la même fluidité excessive lors du moulage. Par conséquent pour les deux types de renfort, lorsque la résine s'échappera du moule elle entraînera les bulles d'air à l'extérieur et assurera ainsi un fini de surface propre et répétitif dans tous les cas, indépendamment du temps de mûrissement. Cette fluidité excessive de la résine aura par contre le désavantage de trop appauvrir le stratifié final ce qui n'est pas acceptable en terme de santé matière pour le composite mais qui n'est pas réaliste non plus en terme d'économie étant donné la perte importante de matière première!



**Figure 3.10** : Évolution de la moulabilité d'un préimprégné de type U1208/P21P105 en fonction du temps de mûrissement à la température ambiante.

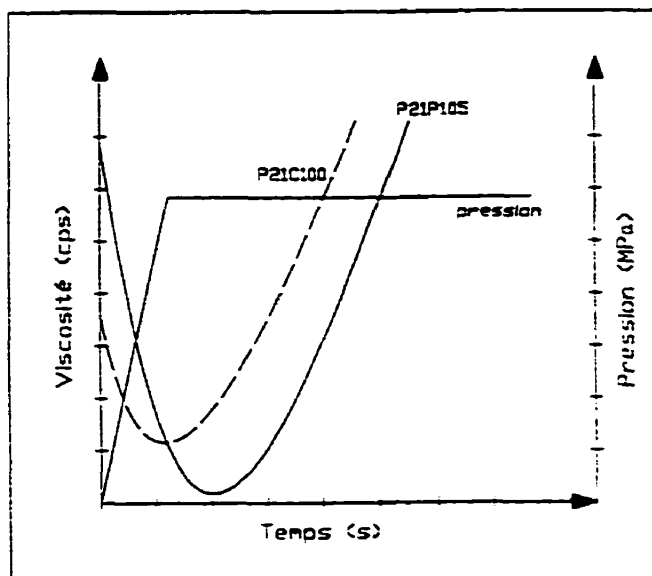




**Figure 3.11** : Évolution de la moulabilité d'un préimprégné de type G10 Cotech EM0060/P21P105 en fonction du temps de mûrissement à la température ambiante.

Les préimprégnés faits avec la résine P21P105 atteignent donc leur maturation permettant le moulage après seulement 8 heures à la température ambiante après imprégnation. En effet, ce laps de temps permet de donner au préimprégné les caractéristiques recherchées, à savoir une bonne maniabilité, un touché peu collant, et la possibilité de le mouler de façon contrôlée. Cependant, dans ce cas la perte de résine lors du moulage est importante dans des conditions d'opération normales, quel que soit le renfort utilisé. L'ajout de cales dans le moule s'avère alors nécessaire pour obtenir un composite final à épaisseur et TWf voulu. Il est enfin possible d'enfermer le préimprégné dans un revêtement plastique avant de le déposer dans le moule, créant ainsi une contre pression d'évacuation de la résine, de façon à minimiser les pertes de celle-ci. Par ailleurs, la meilleure solution est de jouer sur le cycle Pression/température

en plus d'appliquer certains des principes énoncés plus haut en option pour assurer un meilleur rendement du moulage. En effet, dans le cas de la résine P21P105, il est clair que le cycle de cuisson appliqué n'est pas optimal et que des travaux restent à faire en ce sens. La figure 3.12 montre le comportement général de la viscosité des résines P21P105 versus P21C100 dans la presse lors du moulage. L'application de la pression se fait rapidement, ce qui est acceptable pour la résine P21C100 étant donné que sa viscosité, déjà importante après quelques jours de mûrissement, augmente au moment où la pression atteint sa valeur maximale. Il pourra alors s'en échapper suffisamment afin d'éliminer les bulles d'air et assurer une perte de résine contrôlable. Par contre, pour la résine Crystic P21P105, la viscosité diminue excessivement et rapidement dès la mise en chauffe. Ainsi l'application de la pression va se faire pendant que la résine est encore trop liquide et avant que le processus de réticulation ne prenne le dessus, la résine fluide aura le temps de s'écouler en grande partie hors du moule. Il faudra dans ce cas pour minimiser le pourcentage de résine chassée, changer le cycle de pression et agir en procédant plutôt par un préchauffage du préimprégné jusqu'à que sa viscosité recommence à augmenter, puis, par la suite, appliquer la pression. La quantité de résine perdue sera alors juste suffisante pour expulser les défauts internes (porosité) et assurer un TWf escompté. Dans le cadre de ce projet, le cycle de cuisson a été conservé comme paramètre invariable pour les besoins de l'étude menée, à savoir l'influence du vieillissement de la résine sur le comportement au moulage. Cependant, si cette partie du travail n'a pas été suffisamment couverte ici, elle constitue néanmoins un axe d'étude primordial. En effet, pour la fabrication de pièces réelles l'optimisation du cycle de cuisson s'avère nécessaire et la réalisation d'un produit fini ne peut se faire en évitant cette avenue.



**Figure 3.12** : Évolution de la viscosité des résines P21C100 et P21P105 pendant la cuisson des préimprégnés lors du moulage.

### 3.3.3 Étude par DSC du vieillissement des résines

Les essais comparatifs de DSC n'ont été pratiqués que sur les préimprégnés du type U1208/P21C100 étant donné que pour le cas de la résine P21P105 aucun échantillon de préimprégné n'a été conservé au congélateur. En fait, ces tests ont porté sur des échantillons de résine prélevés sur les préimprégnés comme tel plutôt des pots de résines afin de pouvoir s'assurer de tester des matériaux qui évoluent dans leur milieu réel et éviter de travailler sur des formulations qui se rigidifient de manière précoce dans les pots à cause de l'effet de masse qui y sévit. Cette technique a cependant affecté considérablement les résultats à cause du fait que pendant le prélèvement sur les préimprégnés, la résine a été accompagnée de micro fibres principalement présente dans la partie mat. La masse (de l'ordre du mg) de l'échantillon recueilli est alors en fait

constituée de celles des fibres et de la résine dans des proportions inconnues. Ainsi les résultats des essais de DSC qui donnent entre autres des données sur le flux de chaleur et l'énergie dégagée par gramme de matière testée lors de la réaction sont largement faussée dans la mesure où la quantité de résine testée est inconnue! Par conséquent, les résultats sur les préimprégnés vieilliss près de dix mois à la température ambiante et parallèlement dans un congélateur ne se sont pas avérés comparables.

Afin d'établir une étude complète par DSC, il aurait été souhaitable, pour chacune des plaques, de prélever sur les préimprégnés des échantillons de résine et les tester chronologiquement. De plus, pour chaque échantillon testé, son homologue doit être conservé au congélateur afin d'établir ultérieurement des comparaisons si nécessaires. Le prélèvement devrait être pratiqué sur la résine évacuée hors du renfort, sur les films séparateurs, lors de la mise en œuvre du rouleau de préimprégné. Cette précaution permet d'éviter de ramasser des micro fibres associées à la résine. Une analyse des résultats obtenus aurait ainsi pu mettre en évidence le caractère du vieillissement de la résine. Cependant, une telle approche n'a pas été effectuée car elle n'était pas prévue dans le plan d'expérience initial.

### **3.4 RESULTATS DES ESSAIS MECANQUES**

Les résultats des essais mécaniques pratiqués sur les différents stratifiés sont présentés sous formes de graphiques qui sont par la suite commentés de manière à en interpréter la signification. Dans tous les cas on retrouvera des essais d'impact, de cisaillement interlaminaire, de flexion et de traction. L'annexe C donne à ce sujet une revue brève des essais de choc et de leur interprétation. Pour les premiers préimprégnés fabriqués beaucoup trop de paramètres, discutés ultérieurement dans cette section, venaient influencer les résultats et leur interprétation en était d'autant plus difficile, voir même confuse. Par conséquent, d'autres préimprégnés ont été fabriqués avec cette fois

un niveau de contrôle beaucoup plus élevé, et les séries d'essais menées sur leurs stratifiés ont abouti à des résultats beaucoup plus probants. Les cas litigieux de préimprégnés non uniformes sont d'abord exposés brièvement de manière à mettre en évidence les difficultés rencontrées dans l'approche de la caractérisation mécanique, ce qui permet ensuite de mieux comprendre l'évolution et les choix des tests effectués par la suite.

### **3.4.1 Résultats des essais à partir de préimprégnés non uniformes**

Lors des premières imprégnations de tissus les différents paramètres de mise en œuvre (température de la résine, vitesse de rotation des rouleaux et entrefer entre ces derniers...) n'étaient pas encore maîtrisés. Par conséquent, les préimprégnés fabriqués avaient plusieurs défauts sur l'ensemble du produit dont les plus importants sont certainement un taux de fibres variable et une différence de mouillabilité. Dans le cas du préimprégné faisant intervenir la résine P21P105, cette deuxième cause est d'autant plus présente que la résine se trouvait à l'état de gel lors de son imprégnation dans le tissu U1208! Les stratifiés fabriqués à partir de ces préimprégnés, portant les numéros de plaque PCPR0021 et 22 (voir tableau 2.3 du chapitre 2), ne pouvaient donc pas être uniformes, ce qui a largement affecté les résultats des différents tests mécaniques dans les deux cas tel que montré dans les tableaux récapitulatifs de l'annexe B. Ainsi, la variation globale des propriétés observées pouvait être attribuable aux deux paramètres cités, à un vieillissement de la résine ou au changement des conditions d'ancrage des échantillons lors des tests. Il fallait alors isoler les effets des membres gênants de manière à en faire abstraction ce qui s'avère loin d'être évident.

Déjà au niveau des équations qui gèrent l'impact, le taux de fibres intervient à différents niveaux. D'une part de façon directe en ce qui a trait à la fraction volumique de fibres dans l'échantillon (directement proportionnelle à l'énergie absorbée dans la

déformation initiale), mais aussi de façon indirecte par un facteur cubique au niveau de l'épaisseur de la plaque fabriquée ainsi que par le mode de rupture dirigé par le rapport  $R/h$  déterminant les conditions d'ancrage de l'échantillon [58-59]. En effet, les contraintes de cisaillement augmentent considérablement lorsque le rapport  $R/h$  est faible et ne sont réduites qu'à partir d'un  $R/h \geq 16$ . Le dommage sera alors essentiellement contrôlé par les effets de flexion-tension particulièrement pour les renforts unidirectionnels. Dans le cas présent, les plaques du type PCPR0022 (UI208/P21C100) ont une épaisseur variant entre 3 et 4.14 mm., faisant passer  $R/h$  de 17 à 12.3! Le mode de rupture en est donc affecté pour être majoritairement dirigé par la flexion dans le premier cas et par le cisaillement dans le second. Pour les plaques fabriquées avec la résine P21P105, la variation d'épaisseur est moins prononcée et ce qui minimise ce phénomène. Toutefois, les problèmes de mouillabilité dans ce cas sont d'autant plus importants, ce qui compense sur la variation observée. En fait, pour les tests d'impact bien d'autres éléments peuvent intervenir, tel la vitesse de collision, la forme de l'impacteur, l'empilement du stratifié, la nature même de la combinaison fibres – matrice, et autres [60]. Dans notre cas, tous ces paramètres ont donc été conservés constants. De plus, pour minimiser l'effet du TWf variable, et dans le but d'uniformiser les valeurs obtenues, les forces ainsi que les énergies résultantes ont été divisées par les épaisseurs des différents spécimens testés. Il n'en reste pas moins que les résultats préliminaires obtenus ici n'étaient pas concluants au niveau de l'étude du mûrissement. C'est pourquoi d'autres stratifiés du même type mais fabriqués cette fois avec des préimprégnés de qualité contrôlée ont pris la relève à cette étude sur l'impact.

Toujours aux niveaux des essais mécaniques sur ces stratifiés, il faut mentionner les résultats obtenus à partir des essais de flexion et de cisaillement interlaminaire. Dans les deux cas les propriétés en cisaillement restent à peu près constantes sur l'étendue de la durée de l'étude. Par contre une variation notable des contraintes ultimes en flexion (près de 100 MPa) est indiquée pour les deux composites. En fait, encore une fois les deux paramètres TWf et mouillabilité lors de l'imprégnation sont à pointer.

Effectivement, les équations de calcul des contraintes montrent clairement que l'épaisseur (directement reliée à la quantité de fibres/renfort) affecte la contrainte en flexion par un facteur de  $h^2$  alors que le cisaillement n'est touché par ce terme qu'à l'exposant unitaire.

$$\sigma_{\text{flexion}} = (3PL)/(2bh^2) \quad (3.1)$$

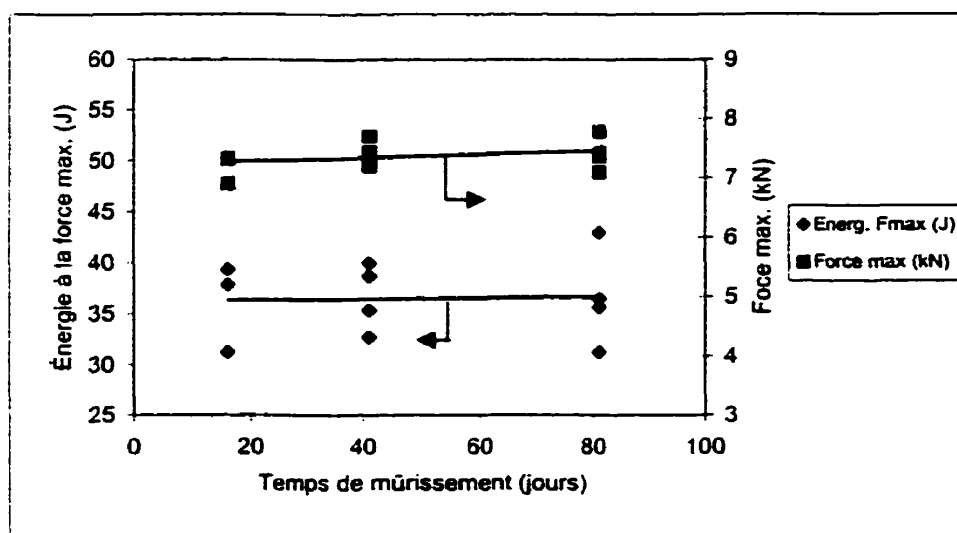
$$\tau_{\text{cisail.}} = (3P)/(4bh) \quad (3.2)$$

Il est alors compréhensible de voir que les valeurs des résultats en flexion ne soient pas garantes de l'évolution du préimprégné en fonction du temps mais plutôt d'une combinaison de la variation du TWf et de la mouillabilité initiale qui l'affecte. De plus, contrairement au cisaillement qui agit au niveau intra plis, l'essai de flexion ne sollicite fortement que les surfaces externes des échantillons donc particulièrement les fibres et minimise en quelque sorte les l'influence des défauts internes (micro vides et porosités engendrés par le vieillissement) dans les stratifiés, ce qui n'avantage pas l'observation. Enfin les problèmes mouillabilité vont affecter le développement du dommage et conduire des essais de flexion à des ruptures en cisaillement interlaminaire ou en compression sous la tête du poinçon, ce qui fausse les résultats, particulièrement dans le cas des plaques PCPR0021. Le choix d'effectuer des essais de flexion trois points a été dicté par la facilité à les réaliser et dans le but de venir appuyer les résultats associés aux essais de cisaillement. Cependant pour éviter tous les problèmes cités préalablement et pour assurer une meilleure visibilité des phénomènes encourus par le vieillissement des préimprégnés, ce sont des essais de traction et de traction transverse ont pris la relève dans les études ultérieures.

Ces essais préliminaires ont principalement permis de mettre en évidence l'importance de la mouillabilité des tissus sur les propriétés mécaniques et l'influence d'un taux de fibre variable à considérer dans l'interprétation des résultats.

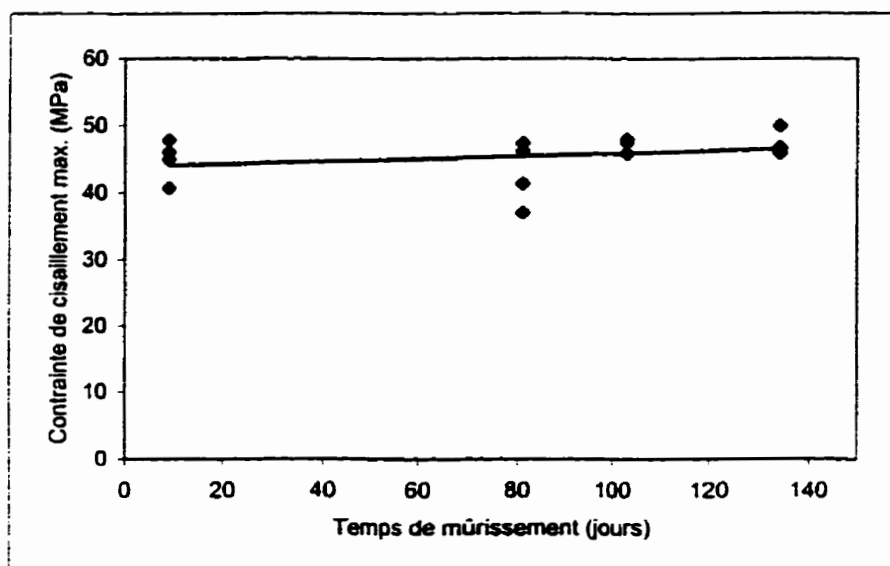
### 3.4.2 Résultats sur les préimprégnés à base de résine P21C100

Les préimprégnés fabriqués à partir du tissu U1208 et de la résine P21C100 ont permis de générer les plaques PCPR0025 desquelles différents échantillons de chaque type de tests ont été découpés. Ainsi, pour ce type de ce stratifié, les essais d'impact, de cisaillement interlaminaire et de traction sont présentés aux figures 3.13 à 3.16. Des résultats en impact ont aussi été apportés par la contribution des stratifiés à base de la même résine mais cette fois avec le renfort mat G10 CotechEM0060 (figure 3.17). Dans le cas des tests de traction transverse, la figure 3.15 indique la valeur de deux rigidités apparentes. En effet, pour les stratifié du type U1208/P21C100, la rupture en traction présente un point de transition (rupture partielle) communément nommé "Knee point" au delà duquel la rigidité du matériau varie de part et d'autre. Tous les détails associés à ces tests de traction sont donnés à l'annexe D.

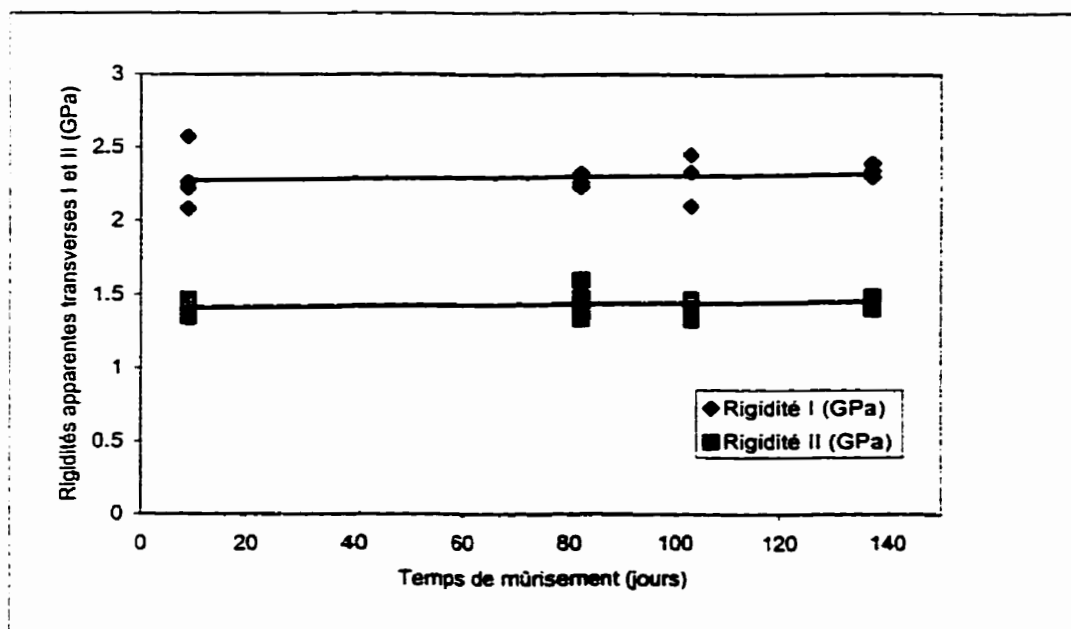


**Figure 3.13 :** Évolution des propriétés mécaniques en impact des stratifiés à base de préimprégnés du type U1208/P21C100 avec un TWf constant ( $\approx 54.5\%$ ).

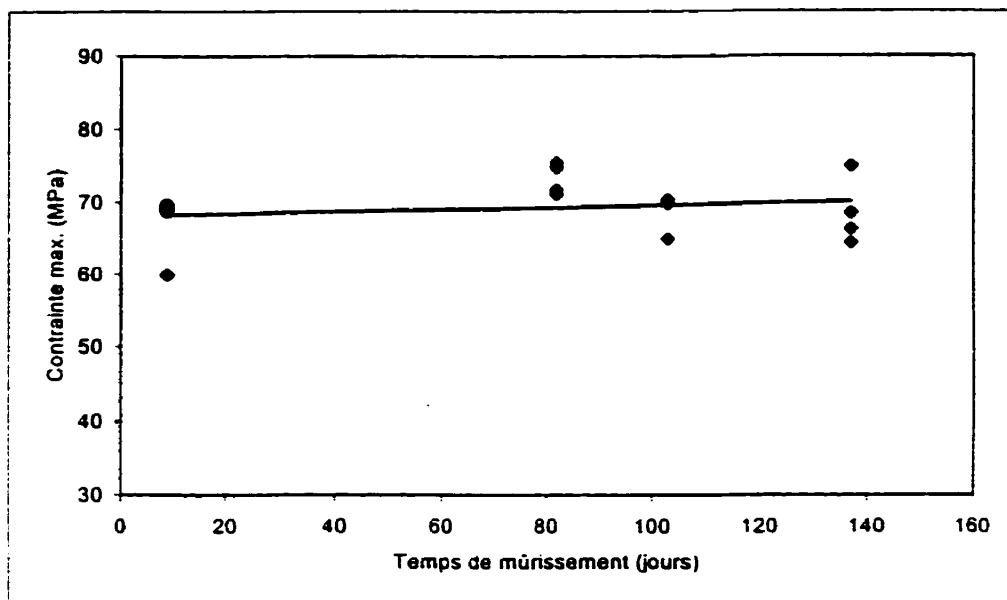




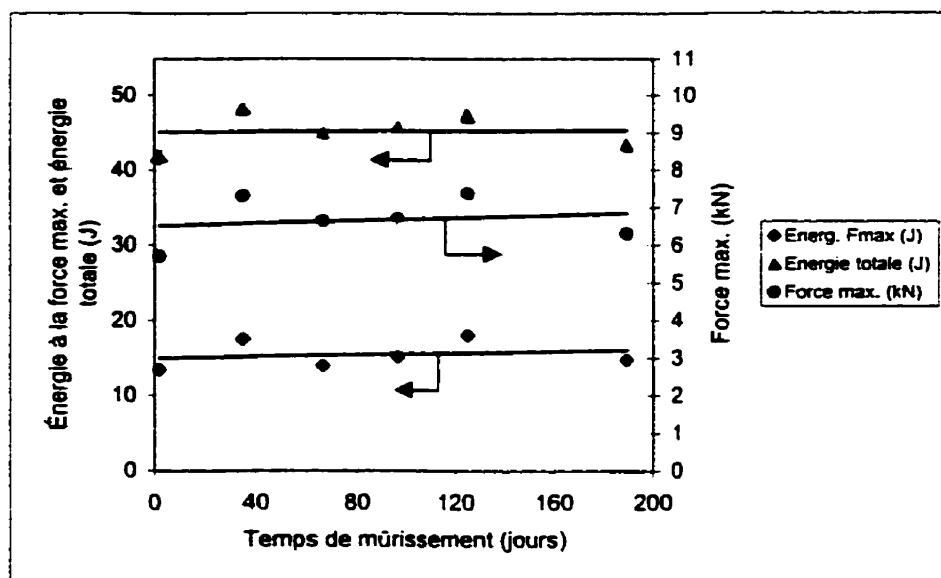
**Figure 3.14 :** Évolution des propriétés mécaniques en cisaillement des stratifiés à base de préimprégnés du type U1208/P21C100 avec TWf constant ( $\approx 60\%$ ).



**Figure 3.15 :** Évolution des rigidités apparentes transverses I et II en fonction du temps de mûrissement pour des stratifiés à base de préimprégnés du type U1208/P21C100.



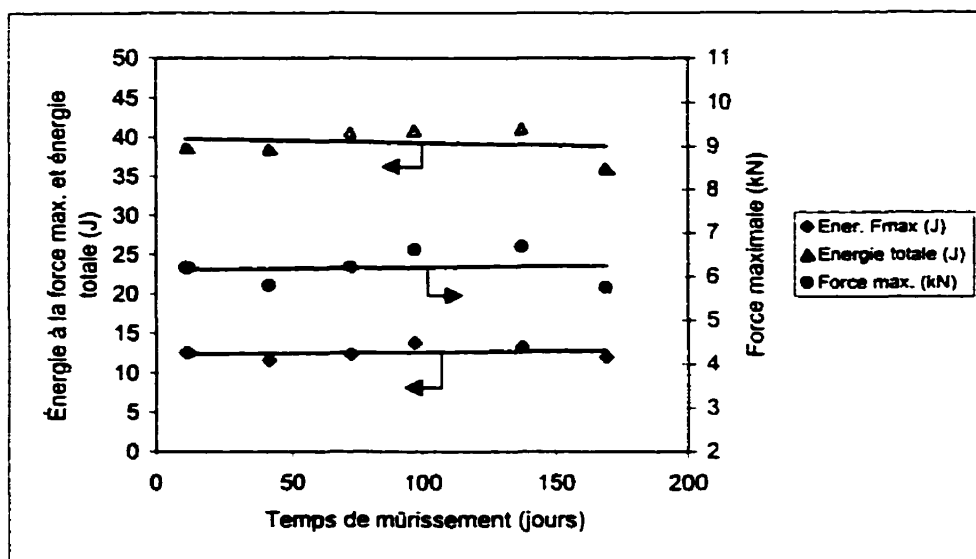
**Figure 3.16** : Évolution de la contrainte à la rupture en traction des stratifiés à base de préimprégnés du type U1208/P21C100 en fonction du temps de mûrissement.



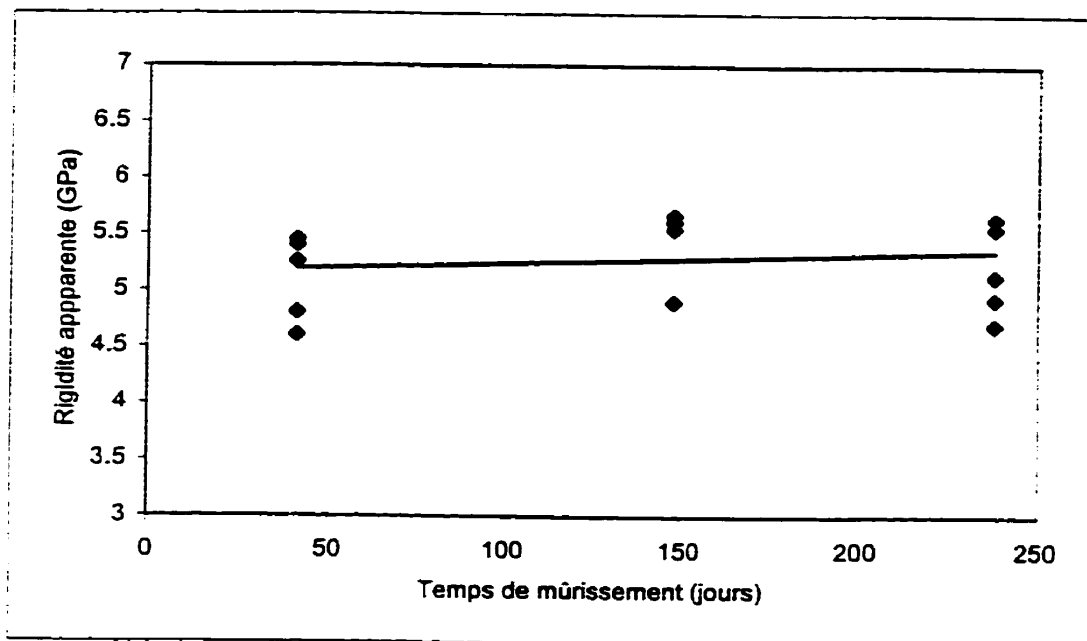
**Figure 3.17** : Évolution des propriétés mécaniques en impact des stratifiés à base de préimprégnés du type G10 Cotech EM0060/P21C100.

### 3.4.3 Résultats sur les préimprégnés à base de résine P21P105

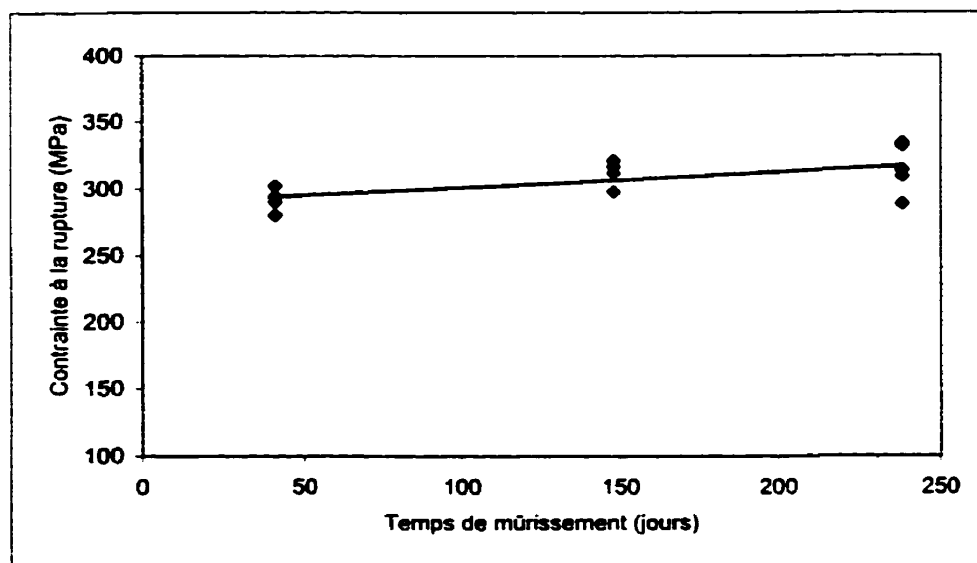
L'analyse mécanique des stratifiés fabriqués avec la résine P21P105 a été pratiquée sur des préimprégnés dont le renfort est un tissu mat, le G10 CotechEM0060. Pour ce type de ce composite, des essais d'impact et de traction sont présentés aux figures 3.18 et suivantes. Dans ce cas ci le renfort n'est pas le même que précédemment à cause du manque de disponibilité du matériel, mais cela ne gêne en rien l'analyse des phénomènes cherchés, à savoir l'influence du vieillissement de la résine sur les propriétés mécaniques d'un stratifié. Toutefois pour les essais de traction, les résultats n'auront pas la même allure que dans le cas des stratifiés U1208/P21C100 étant donné qu'avec un tissu mat la courbe est linéaire jusqu'à la rupture et ne présente aucun point de transition, tel que montré en détails à la deuxième partie de l'annexe D. La figure 3.19 indique alors la valeur de la rigidité apparente pour chacun des cas testés en traction alors que la figure 3.20 donne les valeurs de contraintes ultimes atteintes.



**Figure 3.18** : Évolution des propriétés mécaniques en impact des stratifiés à base de préimprégnés du type G10 Cotech EM0060/P21P105.



**Figure 3.19 :** Évolution de la rigidité apparente des stratifiés à base de préimprégnés du type G10 Cotech EM0060/P21P105 en fonction du temps de mûrissement.



**Figure 3.20:** Évolution de la contrainte à la rupture en traction des stratifiés à base de préimprégnés du type G10 Cotech EM0060/P21P105

### 3.4.4 Discussion

La discussion relative au mûrissement des résines, des préimprégnés et du comportement au moulage qui en résulte a largement été abordée pour que nous ayons à revenir dessus. La réflexion qui suit s'oriente donc principalement sur résultats des essais mécaniques obtenus à partir des différents stratifiés à base de résine P21C100 et P21P105. Ces deux cas sont traités simultanément étant donné que les explications fournies leur sont souvent relatives à tous deux.

Ainsi, au niveau des essais d'impact sur les stratifiés du type UI208/P21C100 (plaques PCPR0025) illustrés à la figure 3.13, aucune variation notable des deux propriétés étudiées, à savoir la force maximale atteinte et l'énergie qui lui est associée, n'est mise en évidence. De plus, si ces deux propriétés restent constantes, cela implique que le module (en flexion 2D) du stratifié reste lui aussi invariable. Toutefois, l'énergie fournie à l'impacteur lors de ces tests ( $\approx 58$  J) n'était pas suffisamment grande pour que la rupture du spécimen soit complète. Ainsi, l'énergie totale absorbée par l'échantillon demeure une donnée manquante ici. Or il aurait été possible que celle-ci fasse toute la différence entre les paramètres étudiés. En effet, la première portion de la courbe d'impact temps/force-énergie est relative à l'initiation du dommage et l'énergie enregistrée représente les efforts développés pour déformer le matériau puis pour initier la rupture soit par délaminage interlaminaire ou par bris des fibres extérieures. Si les propriétés des fibres et de la matrice sont mises à contribution ici afin de gouverner le mode de rupture, il faut aussi tenir compte du mode d'ancrage de l'échantillon dont le rapport  $R/h \approx 12$  (constant pour tous les spécimens testés) permet d'anticiper une prédominance des contraintes en cisaillement interlaminaire. La deuxième portion de la courbe d'impact illustre la propagation du dommage (ruptures et déchaussement des fibres, délaminage, ...) et donc l'énergie totale sera la somme des deux énergies, d'initiation et de propagation. N'ayant pas de donnée sur cette énergie totale, nous ne pouvons pas conclure quant à l'assurance d'avoir une stabilité des propriétés

mécaniques en impact, sur la propagation du dommage du moins! Cependant une analyse comparative visuelle des différentes courbes (temps/force-énergie) générées successivement par les stratifiés testés indique que la propagation du dommage reste quasi invariable et qu'il en est donc de même pour l'énergie de propagation.

Pour appuyer ces conclusions, d'autres essais d'impact à partir de stratifiés utilisant la même résine (plaques PCPR0023), ont été testés. Encore une fois, tel que constaté à la figure 3.17, aucune propriété mécanique ne semble affectée par le vieillissement de la résine dans le renfort. Dans ce cas, l'énergie d'impact fournie était suffisante pour perforer complètement l'échantillon et générer ainsi l'énergie totale absorbée par la rupture. Celle-ci restant constante, il apparaît alors que l'énergie de propagation du dommage demeure invariable, résultat extrapolable au premier cas de renforts étudiés. Toutefois, pour chacun des cas les scénarios de ruptures sont tout à fait différents. Avec le tissu U1208 l'évolution du dommage se traduira par une déformation importante avant que les fissures transverses ou droites ne se propagent et amorcent la rupture du spécimen. Le délaminage aura alors la forme d'une arachide, tel que présenté par Choi et Al. [61] tandis que la propagation catastrophique de la fissure dans le sens des mèches partagera l'échantillon en deux. Selon la zone où l'impacteur entre en collision avec le stratifié, les résultats seront affectés. Effectivement, le fait que l'impacteur heurte une mèche ou l'interstice entre deux d'entre elles, et ce au fur et à mesure de la pénétration dans l'échantillon, viendra affecter à la hausse ou la baisse les résultats des forces et conséquemment des énergies générées. C'est principalement ce facteur qui explique la variation des données expérimentales remarquées à la figure 3.13.

Dans le cas des stratifiés du type G10 Cotech EM0060 / P21C100 (plaques PCPR0023), l'impacteur agira de façon ponctuelle en perforant la zone de contact et en générant un délaminage circulaire autour de cette dernière. Le dommage sera alors confiné dans la zone centrale de l'échantillon puisqu'aucune fissure n'aura de chemin préférentiel pour se propager, et le délaminage prendra alors le dessus. La rupture

s'exprime différemment ici étant donné que le renfort mat n'est pas susceptible de se briser séquentiellement, mais plutôt de manière catastrophique dès que la déformation atteint un point critique. De plus, ici le rapport  $R/h \approx 15$ , ce qui permet de penser que les contraintes de cisaillement sont encore une fois importantes. Par ailleurs, la variation des données pour une série d'échantillons de la même famille est très faible, ce qui nous autorise à ne mettre sur la figure 3.17 que la moyenne des valeurs obtenues. Enfin, si l'on procède à une analyse des points par lesquels les droites sont interpolées, en ne considérant que les ensembles au mêmes TWf, la fluctuation s'atténue fortement. Enfin, une analyse du dommage des spécimens testés permet de constater que la surface délaminée reste à peu près constante en fonction du temps de mûrissement de la résine, quel que soit le renfort

Les essais de cisaillement interlaminaire pratiqués les stratifiés du type U1208/P21C100 montrent que les contraintes ultimes ne varient quasiment pas. Il faut noter que les valeurs de celles-ci sont quand même relativement élevées. En fait, à cause de l'empilement des préimprégnés dans ce cas  $[(U/M)_3]_s$ , le plan médian dans lequel la contrainte de cisaillement est maximale, est séparé de part et d'autre par deux tissus mat. Ainsi, il ne serait pas étonnant que des phénomènes de ``bridging`` caractérisés par l'intrusion de microfils dans la résine à ce niveau viennent perturber la rupture en cisaillement parfait. Toutefois, comme dans le cas de l'impact où ce phénomène apparaît toujours (pour les deux renforts), il affectera tous les résultats de la même manière et la comparaison entre les données expérimentales est valable. Ceci étant, il faut ici retenir que les propriétés en cisaillement interlaminaire restent indépendantes du vieillissement de la résine

Enfin, les résultats des essais de traction transverse viennent compléter la série de tests effectués sur les stratifiés à base de résine P21C100. Ces essais sont probablement ceux qui confirment le mieux l'influence du vieillissement de la résine à cause de la simplicité d'interprétation à laquelle ils donnent lieu. L'annexe D contient le détail des

courbes associées à ces tests. La particularité des stratifiés U1208/P21C100 est qu'ils agissent comme des composites hybrides étant donné qu'ils sont formés de deux tissus différents, à avoir une partie UD et une partie mat. Ainsi, la courbe de traction transverse montre clairement un point de transition (rupture partielle) communément nommé "Knee point" qui délimite deux zones distinctes. La première partie de l'effort de traction est assurée par l'ensemble du stratifié jusqu'à que la rupture se produise entre les parties mat et unidirectionnelles. Par la suite, c'est à dire après le point de transition, la valeur de la rigidité du composite est assurée principalement par la cohésion entre le mat et la résine polyester, et ce jusqu'à rupture catastrophique de l'échantillon. Ce scénario de rupture explique la diminution de rigidité apparente entre la première partie ( $E_I$ ) et celle de la deuxième ( $E_{II}$ ). Ainsi, les figures 3.15 et 3.16 montrent respectivement l'évolution des propriétés (rigidités apparentes I et II et contrainte ultime en traction) en fonction du temps de mûrissement de la résine. Encore là les propriétés mécaniques restent quasi invariables sur toute la durée de l'étude, ce qui laisse penser que la résine, qui contribue fortement aux propriétés étudiées ici, demeure insensible au vieillissement subit dans les préimprégnés.

Par ailleurs, il faut noter que les valeurs des rigidités obtenues (1.5 à 2.5 GPa) ne représentent pas les valeurs réelles des stratifiés testés. En fait, la déformation de l'échantillon a été directement déterminée à partir du déplacement du vérin hydraulique de la machine MTS. Or, mis à part les effets de non linéarités associés aux mâchoires auto-serrantes, les mesures du déplacement étaient faussées par l'acquisition de données informatique qui avait tendance à le surévaluer. L'enregistrement de la force, et donc de la contrainte, a par contre été effectué correctement. Ainsi, la rigidité apparente mesurée ( $E = \sigma / \epsilon$ ) sera affectée à la baisse dans tous les cas. Des tests subséquents avec extensomètre ont permis de quantifier approximativement le facteur multiplicatif à appliquer pour corriger les valeurs obtenues. Ainsi, les rigidités apparentes déterminées doivent être multipliées par à peu près 4, ce qui ramène la rigidité transverse I à 6 GPa et la deuxième à plus de 9 GPa, valeurs beaucoup plus réalistes! Cependant, comme la



prise de mesure du déplacement a été effectuée de la même manière dans tous les cas, tous les résultats en seront affectés également, et la comparaison entre les données expérimentale s'avère alors tout à fait valable. En ce qui concerne les contraintes ultimes en traction (figure 3.16), les valeurs atteintes de l'ordre de 70 MPa, indépendamment du mûrissement, sont relativement faibles si l'on part de l'hypothèse que cette résistance et la contribution, toute proportion respectée, de la résine et de la fibre. Or il faut considérer à stade que la loi des mélanges n'est pas réaliste dans ce cas. En effet, lors de la traction, des fissures vont s'amorcer entre les mèches unidirectionnelles, la résine et la partie mat. Dès la première décohésion des mèches, menant au point de transition (Knee point) des zones de concentration de contraintes importantes vont venir s'ajouter à celles déjà présentes (bulles d'air, fil polyester de maintien,...) et l'amplification des contraintes locales mèneront à une rupture précoce du composite. Ces résultats viennent compléter l'étude de l'évolution des propriétés mécaniques des stratifiés à base de résine P21C100 démontrant encore une fois l'invariance de ces dernières face au mûrissement de la résine

Les résultats des essais mécaniques des stratifiés fabriqués à partir de préimprégnés à base de résine P21P105 ne présentent pas eux non plus de variation notable des propriétés mécaniques en impact (figure 3.18) et en traction (figure 3.19 et 3.20). Dans le cas de l'impact mentionné ici, si l'on procède à une analyse des points par lesquels les droites sont interpolées, en ne considérant que les ensembles au mêmes TWf, la fluctuation s'atténue et confirme la tendance de constance illustrée ici. Au niveau des essais de traction, les stratifiés testés sont du type G10 Cotech EM0060/P21P105 et présentent donc une courbe régulière où la contrainte augmente proportionnellement avec la déformation, et ce jusqu'à rupture catastrophique de l'éprouvette. En effet, étant donné que le composite est doté d'un renfort mat uniquement, la rupture ne sera pas séquentielle mais plutôt brutale dès que le contrainte ultime est atteinte. Les valeurs ainsi obtenues sur la rigidité sont sujettes à correction à cause du phénomène associé à la machine MTS (déjà expliqué précédemment) et

mèneraient à des valeurs plus réalistes se situant autour de 21 GPa. La contrainte ultime quant à elle n'est pas affectée et avoisine une valeur de 300 MPa, ce qui est tout à fait raisonnable pour ce type de composite à un TWf de près de 75%.

Dans le cas de ces stratifiés à base de résine P21P105 le fait que les valeurs des propriétés mécaniques ne soient pas affectées par le vieillissement peut ne pas surprendre. En effet, le préimprégné vieilli adopte un comportement au moulage qui ne varie presque pas dans le temps d'un cas à l'autre. Pour des plis ayant une même mouillabilité initiale, le flux de résine lors du moulage sera semblable, c'est à dire caractérisé par une forte évacuation de celle ci hors du moule. Par conséquent toutes les impuretés, et particulièrement les bulles d'air seront chassées à l'extérieur du moule, menant alors à des stratifiés présentant une santé matière équivalente autant au niveau interne qu'en surface. La résine ne semble donc pas varier suffisamment pour que les propriétés mécaniques en soient affectées. Au contraire, lors du stockage, sous le poids des couches posées par dessus, cette dernière va progressivement s'infiltrer par diffusion dans les différentes parties du renfort non mouillées. Ainsi la mouillabilité du préimprégné augmente, ce qui mènera à une augmentation sensible des propriétés étudiées, tel que noté par la faible variation à la hausse des propriétés mécaniques.

Ce même phénomène de diffusion de la résine s'est aussi produit avec des préimprégnés à base de résine P21C100, mais de façon plus prononcée. Dans ce cas la résine a en effet une viscosité moindre, ce qui lui permet de mieux infiltrer les zones difficiles d'accès. Pour le tissu U1208, l'intérieur des mèches initialement peu mouillé va ainsi, au fur et à mesure du stockage récupérer une partie de la résine avoisinante et se l'approprier. Dans le cas de la rupture transverse, ces dernières pourront alors contribuer à l'augmentation du module. De la même manière cette diffusion de la résine est applicable aux tissus mats. L'effet de ``bridging`` contribue aussi à garder la résistance du matériau inchangée. Mais contrairement à ces deux phénomènes qui agissent positivement sur les propriétés, d'autres facteurs affectent à la baisse ces

dernières. Ainsi, lorsque la viscosité de la résine P21C100 atteint une valeur trop importante pour fluier dans le renfort (période dépendante du tissu), lors de l'évacuation de cette dernière, des bulles d'air seront emprisonnées dans le stratifiés. Ainsi, les composites du type G10 Cotech EM0060 / P21C100 présentent des porosités de surface mineures au début du vieillissement et prononcées par la suite, au bout d'un mois de stockage à la température ambiante. De la même manière, les stratifiés du type U1208/P21C100 montrent aussi la présence de porosité de surface au bout de 40 jours de stockage, mais là elles sont beaucoup plus petites et en nombre largement inférieur. Il aurait toutefois été normal que ces défauts de surface et internes affectent à la baisse les propriétés mécaniques observées, tel que montré d'ailleurs par Wu et Al. [62] et Boey et Al. [63]. Les porosités considérées sont de deux sortes, les micro vides (situés à l'intérieur des mèches) et les macro vides, ou porosités, localisés entre ces dernières, entre différents plis, ou à la limite, associées à des petites zones mal mouillées. Toutes ces porosités sont des facteurs de concentration de contrainte qui agissent donc certainement!

Comme la variation des propriétés mécaniques ne montre pas de tendance à la baisse, cela implique qu'il y a combinaison de différents phénomènes positifs et négatifs qui tendent à s'annuler ou qu'un paramètre prédominant contrôle dans tous les cas la rupture en masquant les autres avant qu'ils n'aient le temps de s'interposer. Dans le premier cas, l'addition des phénomènes de mouillabilité et du ``bridging`` viennent contrer l'effet des porosités. Dans le second cas, il faut pointer un des facteurs de concentration de contrainte présents partout, à savoir le fil polyester de maintien (stiches) qui passe dans tous les stratifiés fabriqués et qui agit comme défaut dans la structure. La contrainte ultime pourrait alors y être atteinte avant que les autres paramètres n'aient le temps d'y arriver. La théorie de la contrainte maximale dicte alors une rupture à ce niveau et masque ainsi l'effet des autres facteurs qui se sont introduits par la suite, comme les porosités de surface ou autres.

### 3.5 CONCLUSION

Ce rapport a présenté une avancée des connaissances actuelles relatives aux préimprégnés et aux modes du mûrissement auxquels ils sont soumis. De plus, une méthodologie d'étude du vieillissement des préimprégnés basée sur une approche expérimentale a été développée. Ainsi, deux différents types de mûrissement ont été étudiés à travers de tests rhéologiques de viscosité sur des résines polyester ainsi que par un suivi au moulage des préimprégnés générés. Enfin, une série d'essais mécaniques effectués sur ces derniers a permis d'étudier l'influence du vieillissement des résine sur le comportement mécanique de ces stratifiés. L'étude présente contribue donc au développement des préimprégnés au niveau de la fabrication, principalement par la mise en place d'une stratégie d'imprégnation à base de résine Crystic, de la mise en œuvre, ainsi que sur des points plus théoriques reliés au domaine de la caractérisation mécanique.

Les essais de viscosité ont montré qu'une corrélation qualitative certaine peut être établie entre l'évolution du mûrissement en pot et l'évolution de la perte de résine lors du moulage. Cependant, ce comportement de viscosité observé en pot ne peut permettre d'anticiper la réponse au moulage d'un préimprégné donné, principalement à cause de l'influence majeure de la structure du renfort qui agit comme paramètre prépondérant à ce niveau. Ainsi, pour la résine P21C100 à épaississement chimique l'augmentation de la viscosité de la résine lors de la conservation à la température ambiante s'est reflétée par une diminution graduelle de la perte de résine au moulage. Cependant pour les deux tissus testés, même si cette variation était similaire, les ordres de grandeurs de celles-ci variaient considérablement. Un très faible épaississement de la résine P21P105 est observé, ce qui conduit à une reproductibilité des résultats au moulage pour toute la durée de l'étude. Si la résine P21C100 se démarque par un contrôle plus approprié des caractéristiques de moulage, il reste encore beaucoup à faire en ce qui a trait à la résine P21P105. En effet, l'optimisation du cycle de cuisson

pression/température doit être élaboré dans ce cas de manière à contrôler les pertes de résine dues à sa fluidité excessive lors du moulage.

Les propriétés mécaniques de tous les stratifiés générés ont été étudiées en fonction du vieillissement des préimprégnés à la température ambiante. Dans tous les cas, il n'apparaît aucune variation notable de celles-ci, que ce soit en traction, en impact ou cisaillement interlaminaire. En fait, la confrontation entre divers phénomènes positifs et négatifs qui entrent en jeu dans le vieillissement des préimprégnés mis en cause viendraient s'annuler menant à une constance des propriétés mécaniques observées. Par contre afin de mieux évaluer l'impact du vieillissement de la résine au sein même du composite, il faudrait envisager de faire des tests mécaniques à haute température. Des essais de DMA répondraient parfaitement à ce type d'étude.

## **BIBLIOGRAPHIE**

1-MALLICK, P., K., 1993, « Fiber Reinforced Composites. Materials, Manufacturing, and Design », Marcel Dekker, Inc. 1993.

2-GEIER, M., DUEDAL, D., 1985, « Guide pratique des matériaux composites », Technique et Documentation Lavoisier, Paris, deuxième édition.

3-MALLICK, P. K., 1990, « Compression molding, Composite material technologie », P.K. Mallick and S.Newman, eds., Hanser Publishers, New York (1990).

4-LOOS, A. C., SPRINGER, G. S., 1983, « Curing of epoxy matrix composites », Journal of Composite Materials, Vol.17, 135.

5-RAU, A.V., SRINIVASAN, S.A., McGRATH, J.E., LOOS, A.C., 1996, « Prepregging and Composite Manufacturing with Toughened Cyanate Ester Resin Systems » Proceedings of the American Society for Composites, Eleventh Technical Conference, 748-757.

6-HAMADA, H., FUTAMATA, K., NAITO, H., 1997, « Analysis of cure behavior of SMC during compression molding », SPE, ANTEC 1997, Techn. Papers, 774-781.

7-BAILLEUL, J.-L., DELAUNAY, D., JARNY, Y., 1996, « Determination of Temperature Variable Properties of Composites Materials: Methodology and Experimental Results », Journal of Reinforced Plastics and Composites, Vol. 15, 479-496.

8-APICELLA, A., DEL NOBILE, M.A., MENSITRIERI, G., MONTANINO, M., STUPAK, P.R., 1994, « Thermal, mechanical and rheological evolution during the processing of multilayer thermosetting composite structure », *Composite Structures*, Vol. 27, n.1-2, 121-127.

9-KENNY, J.M., OPALICKI, M., 1996, « Processing of short fibre/thermosetting matrix composites », *Composites- Part A : Applied Science and Manufacturing*, Vol. 37,n. 3, 229-240.

10-KIM, D.-K.M CHOI, H.-Y., KIM, N., 1995, « Experimental investigation and numerical simulation of SMC in compression molding », *Journal of Material Processing Technology*, Vol. 49, n. 3-4, 333-344.

11-BERTHELO, J.M., CHANTELOU, D., 1982, « Influence des paramètres de moulage sur les caractéristiques mécaniques de préimprégnés (SMC) moulés par compression », *JNC3: Comptes rendus des Troisièmes Journées Internationales sur les composites*, 102-113.

12-BAILLEUL, J.L., GUYONVARCH, G., GARNIER, B., JARNY, Y., DELAUNAY, D., 1996, « Identification des propriétés thermiques des composites fibre de verre/résine therm durcissables : Application à l'optimisation des procédés de moulage », *Revue Générale de Thermique*, Vol. 35, n. 409, 65-77.

13-WHITE, S.R., KIM, Y.K., « Effects of Staged Curing on Mechanical Properties of Thermosetting Matrix Composites » *Proceedings of the American Society for Composites, seventh Technical Conference*, 69-77.

14-MURAYAMA, H., MIN, K., 1997, « Effects of fibers on kinetic model and rheology of glass fiber reinforced phenolic resin », *SPE, ANTEC 1997, Techn. Papers*, 759-765.

15-BARONE, M.R., CAULK, L.A., 1985, « Kinematics of flow in sheet molding compounds », *Polymer Composites*, Vol. 6, 105.

16-EHNERT, G.P., STEINBACH, K., BIENIEK, K., 1993, « Advanced SMC Composites », *Composites*, Vol. 3, 173-180.

17-WROTECKI, C., VALLEY, C., GRUSKIEWICZ, M., NISHINO, K., 1994, « Un nouveau concept en Europe: Le TMC® », *Composites*, Vol. 3, 95-99.

18-VYAKAMAM , M.N., DIZAL, L.T., 1996, « Novel processing performance of aligned discontinuous fiber polymer composites », *SPE, ANTEC 1996, Techn. Papers*, 2531.

19-GALLET, J.P., BLANCHARD, F., CHABERT, B., LALEG, M., 1988, « Contrôle des résines polyester insaturées pour SMC: Test de la réactivité des magnésies lors du mûrissement des résines », *Matériaux et Techniques*, 23-27.

20-SHONAIKE, G.O., MATSUO, T., 1996, « An Experimental Study of Impregnation Conditions on Glass Fiber Thermoplastic Polyester Elastomer Composites », *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, Vol. 15, 16-29.

21-SHONAIKE, G.O., MATSUDA, T., HAMADA, H., MAEKAWA, Z., MATSUO, T., 1994, « The Effect of Impregnation Technique on Bending Properties of Glass Fiber Reinforced Polyethylene Terephthalate Composites », *Compos. Interf.*, Vol. 2, n. 2, 157-170.

22-BRENT, S., 1996, « Using Prepregs Materials », *Composites Fabrications*, 25-28.



23-SCOLA, D. A., VONTELL, J. H., 1988, « High Temperature Polyimides: Chemistry and Properties », Polymer Composites, Vol. 9, 443.

24-MICHAELI, W., OELGARTH, A., 1996, « New technologie for processing of non-cures prepreg waste preparation of high-strength DMC », Proceedings of the 1996 41<sup>st</sup> International SAMPE Symposium and Exhibition », Vol. 41, n. 2, 1551-15562.

25-GEIER, M., 1989, « Manuel qualité des composites », Technique et Documentation Lavoisier, Paris, 313p.

26-D'ANDREA, B., LILLO, F., SOPINO, B., 1994, « Monitoring of uncured epoxy prepreg aging by dynamic-mechanical analysis », Composites, Vol. 3, 74-76.

27-ABADIE , M.J.M., HOARAU, C., 1993, « Cinétique de réticulation des résines polyester insatures UP - Comparaison des résines isophtaliques & orthophtaliques », Composites, Vol. 2, 18-23.

28-SUSPENE, L., PEZRON, E., YANG, Y.-S., 1994, « Gel Prediction of Insaturated Resins from a Resin Molecular Aspect », Journal of Reinforced Plastics and Composites, Vol. 13, 314-325.

29-KAMAL, M.R., SOUROUR, S., RYAN, M., 1973, « Integrated thermo-rheological analysis of the cure of thermosets », SPE ANTEC, Tech. Papers, 19 :187.

30-HUANG, Y.J., and LEE, L.J., 1985, « Kinetics of Free Radical Polymerisations in Reactive Polymer Processing », AIChE Journal, Vol.31, 1585-1593.

31-STERESON, J.F., 1980, « Free Radical Polymerisation models for Simulating Reactive Processing », Polym. Eng. Sci., Vol. 26, 746-759.

32-LEE, L.J., 1981, « «Curing of Compression Molded Sheet Molding Compound », Polym. Eng. Sci., Vol. 21,483-492.

33-ABADIE, M.J.M., ABRIC, L., 1994, « Résines UP à faible émission de styrène », Composites, Vol. 5, 25-29.

34-CHIAPUZZI, P., 1991, « Composites à base de résine polyester insaturées non styrénées » Composites, Vol. 3, 211-214.

35-JANNEL, J.C., CIESLAK, B., O'BRAT, P., 1995, « Des polyesters insaturés aux résines hybrides », Composites, Vol. 8, 129-134.

36-RODRIGUEZ, E.L., 1990, « On the Thickening Mechanism of Unsaturated Polyester by Alkaline Earth Oxides and Hydroxides », Journal of Applied Polymer Science, Vol. 40, 1847-1855.

37-BRUINS, P.F., Editor, «Unsaturated Polyester Technology », Gordon and Breach, New York, 1986.

38-MELBYM, E., G., CASTRO, J.M., « Comprehensive Polymer Science », Vol. 7, Pergamon Press, Oxford, 1989, Chapitre 3.

39-ALVE, F.B., 1971, J. Polym. Sci, A-1, 9, 2233.

40-GRUSKIEWICZ, M., COLLISTER, J., 1980, « Analyssi of the thickening reaction of SMC Trough the use of mechanical testing », Proc. Annu. Conf. Reinf. Plast./Comp. Inst. Soc. Plast. Ind., Vol.35, 1-7-E.

41-BURNS, R., A.G., HANKIN, A.G., PENNINGTON, D., 1975, « Variability in sheet molding compound (SMC) : Part II. Processing and molding variability », *Plast. Poly.*, Vol.43, 235.

42-RAO, K.B., GANDHI, K.S., 1985, « Inomeric Interpretation of Thickening of Polyester by Alkaline Earth Oxides », *J. Appl. Polym. Sci Chem. Ed.*, Vol.23, 2135-2150.

43-RODRIGUEZ, E.L., 1987, « Thickening Reaction of Unsaturated Polyester Resin With Oxides and the Rubber Elasticity Theory », *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 34, 881-886.

44-HARDEBECK, S.P., 1988, « A model Relating Intrinsic Resin Properties to Chemical Thickening », 43rd Annual Conference, Composites Institute, the Society of the Plastics Industry, Session 20-B, 1-3.

45-WILKINSON, P., MONTORFANO, A., PFLETSCHINGER, E., 1991, « How to Measure Thickening and Correlate It with Mouldability. A Chemio-Reological Investigation of the Thickening Reaction », 46th Annual Conference, Composites Institute, the Society of the Plastics Industry, Session 10-B, 1-13.

46-SAITO, R., KAN, W.-M., JAMES LEE, L., 1996, « Thickening behavior and shrinkage control of low profile unsaturated polyester resins », *Polymer*, Vol. 37, 3567-3576.

47-SAITO, R., JAMES LEE, L., 1996, « Modification of Unsaturated Polyester Resins for Viscosity Control », *Polymer*, Vol. 37, n. 1, 2179-2190.

48-REIJNDERS, H., GROENENDAAL, N., 1994, « Selection Criteria for the Choise of Initiators for UP Resin Moulding Compounds », *Composites*, Vol. 3, 67-73.

49- 1984, « SPI Handbook of Technology and Engineering », Robert E.KKreiger Publishing Compagny, Malabar, Florida, 1984.

50-SCOTT BADER, « Introducing Crystic Impreg®: The revolutionary way of producing consistent sheet moulding compound », Crystic Impreg® Data File, Scott Bader Compagny, Wollaston, Welling-borough, Northants NN9 7RL, U.K.

51-ABEREGG, D., 1996, « Designing for low-pressure molding composites », CDA, 30-32.

52-GUILLOUX, L.H., 1994, « SCOTT BADER: Inovation ou révolution? », Composites, Vol. 2, 46-49.

53-GIBSON, A.G., PAYNE , D.J.,1989, « Flexural and impact strength improvment in injection Moulded SMC », Composites, Vol.20, 151-158.

54-GIBSON, A.G., PAYNE , D.J., LAMB, D.W.,1988, « Injection Molding of SMC: Advantages of the Physical Thikening Route Compared to MgO », 43rd Annual Conference, Composites Institute, the Society of the Plastics Industry, Session 21-B, 1-4.

55-GIBSON, A.G., WILLIAMSON, G.A., 1984, « Polyester Premix Injection Rheology : Improved Properties Through Reduced Process Work », paper 17-B, SPI 39<sup>th</sup> RP/C Conference, Houston, Texas.

56- ADKINS, R.E., 1993, « Compounds de moulage basse pression. Une nouvelle technique de fabrication des composites thermodurcissables », Composites, Vol. 2, 38-44.

57- BREARD, J, 1997, « Matériaux composites à matrice polymère : Modélisation numérique de la phase de remplissage du procédé R.T.M. et détermination expérimentale de la perméabilité d'un renfort fibreux », Thèse de doctorat, Université du Havre, 195p.

58- GOLOVOY, A., VAN OENE, H., 1985, « Impact Energie Absorption of Unidirectional glass Fiber-Epoxy Composites », Polymer Engineering and Science, Vol. 25, 502-506.

59- ZHU, G., GOLDSMITH, W., DHARAN, C.K.H., 1992, « Penetration of laminated Kevlar by projectiles – I. Experimental investigation », Int. J. Solids Structures, Vol. 29, 421-436.

60- ABRATE, S., 1991, « Impact on laminated composite material », Applied Mech. Rev., Vol. 44, 155-190.

61- CHOI, H.Y., WU, HSI-YUNG T., CHANG F.K., 1992, « A Model for Predicting Damage in Graphite / Epoxy Laminated Composite Resulting from Low-Velocity Point Impact », Journal of Composite Materials, Vol. 26, 2134-2169.

62- WU, Y., SHIVPURI, R., LEE, L.J., 1997, « Effects of Macro and Micro Voids on Elastic Properties of Polymer Composites », SPE, ANTEC 1997, Techn. Papers, 1849-1854

63- BOEY, F.Y.C., LYE, S.W., 1992, « Voids reduction in autoclave processing of thermoset composites », Composites, Vol. 23, num. 4, 261-265.

64- DYNATUP General ResearchCorp., CRC 8250 Instruction Manual for Model 830-I Impact Test Machine, 5383 Hollista Ave., Santa Babara, CA93111.

65- MEDDAD, A., 1992, « Effets des lignes de soudure sur le comportement mécanique du polyamide 66 renforcé de fibres de verre », Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal, 145p.

## **ANNEXES**

## **ANNEXE A**

### **Mise en œuvre du TMC®**



### **Mise en œuvre du TMC® (Thick Moulding Compound )**

La description de la mise en œuvre du TMC® est donnée par les auteurs [17], tel qu'indiqué ci dessous :

« L'imprégnation des fibres par la pâte (mélange de résine, d'additifs thermoplastiques de charges ...) se fait instantanément entre deux rouleaux d'imprégnation situés à une distance optimale pour obtenir un mouillage parfait des fibres.

La pâte est alimentée par des pompes à débit contrôlée à la surface des rouleaux d'imprégnation.

Les fibres de verre sont coupées directement au-dessus de l'espace existant entre les deux rouleaux d'imprégnation à la longueur et au taux souhaité.

Les fibres imprégnées sont retirées des rouleaux d'imprégnation par des rouleaux décrotteurs qui tournent à grande vitesse en sens inverse des précédents. Les fibres imprégnées sont alors projetées sur le film barrière inférieur qui transporte le matériau vers le second film barrière pour passer dans la ligne de compactage, ce qui permet d'obtenir des feuilles épaisses homogènes, parfaitement imprégnées et de structure plus tridimensionnelle que les SMC par exemple.

Une guillotine en fin de ligne permet de découper des bandes à la longueur désirée.

L'épaisseur du TMC® peut aller jusqu'à 50 mm. »

**ANNEXE B**  
**TABLEAUX RÉCAPITULATIFS DES PLAQUES**

## FORMULATION À BASE DE MgO

**NOTE:** Tissus: G05 U1208 (12.08oz unidir 0.8oz Mat)====> densité surfacique: 19.03 oz/v2

**Formulation:** P21C100 [Resine (100) ; KSM (1.5) ; Aerosil (2) ; MgO (2) ]

**Date d'imprégnation:** 96/10/30

**Date plaque = Date imprégnation + temps à température ambiante**

Code plaque	MgO-1	MgO-3	MgO-6	MgO-9	MgO-12	MgO-15
Imprégnation	-	-	-	-	-	-
Date plaque	01/11/96	04/11/96	06/11/96	08/11/96	11/11/96	13/11/96
Pression (psi)	114	114	114	114	114	114
Wf (%) plaque	69.55	66.44	61.75	60.28	61.48	60.92
Masse prepreg	285.46	296.12	306.6	308.6	306.86	304.82
Masse plaque	251.55	263.36	283.34	290.23	284.58	287.2
%rés.chassée	30.69	27.04	17.67	13.75	16.89	13.57
Épais. (mm.)	3	3.2	3.56	3.72	3.63	3.71

Code plaque	MgO-17	MgO-19	MgO-21	MgO-23	MgO-25	MgO-27
Imprégnation	-	-	-	-	-	-
Date plaque	15/11/96	18/11/96	20/11/96	22/11/96	25/11/96	27/11/96
Pression (psi)	114	114	114	114	114	114
Wf (%) plaque	63.00	63.62	62.30	62.53	61.41	61.56
Masse prepreg	288.05	285.42	291.07	289.93	293.52	291.21
Masse plaque	277.72	275	280.84	279.82	284.9	284.2
%rés.chassée	9.13	9.43	8.81	8.79	7.27	6.03
Épais. (mm.)	3.52	3.4	3.55	3.4	3.64	3.65

Code plaque	MgO-29	MgO-31	MgO-33	MgO-35	MgO-38	MgO-39
Imprégnation	-	-	-	-	-	-
Date plaque	29/11/96	02/12/96	04/12/96	11/12/96	20/01/97	11/02/97
Pression (psi)	114	114	114	114	114	114
Wf (%) plaque	62.57	61.39	62.09	60.97	60.35	60.32
Masse prepreg	286.63	292.23	285.7	291.31	293.95	293.11
Masse plaque	279.62	285	281.81	286.95	289.9	290.08
%rés.chassée	6.28	6.17	3.51	3.75	3.40	2.56
Épais. (mm.)	3.5	3.55	3.6	3.66	3.75	3.75

<b>Masse fibre</b>	
19.03	oz/v2
645.70	g/m2
0.42	g/po2
174.96	6 plis

Code plaque	MgO-41	MgO-43
Imprégnation	-	-
Date plaque	12/02/97	14/03/97
Pression (psi)	114	114
Wf (%) plaque	59.81	59.19
Masse prepreg	296.75	298.48
Masse plaque	292.52	295.62
%rés.chassée	3.47	2.32
Épais. (mm.)	3.76	3.77

## FORMULATION À BASE DE MgO (suite)

**NOTE:** Tissus: G05 U1208 (12.08oz unidir 0.8oz Mat)====> densité surfacique: 19.03 oz/v2

**Formulation:** P21C100 [Resine (100) ; KSM (1.5) ; Aerosil (2) ; MgO (2) ]

**Date d'imprégnation:** 96/10/30

**Date plaque = Date imprégnation + temps à température ambiante**

	<b>MgO-2</b>	<b>MgO-4</b>	<b>MgO-7</b>	<b>MgO-10</b>	<b>MgO-13</b>	<b>MgO-16</b>
Code plaque	-	-	-	-	-	-
Imprégnation	-	-	-	-	-	-
Date plaque	01/11/96	04/11/96	06/11/96	08/11/96	11/11/96	13/11/96
Pression (psi)	114	114	114	114	114	114
Wf (%) plaque	70.14	62.32	56.48	58.58	56.88	55.69
Masse prepreg	308.6	312.62	332.2	330.05	327.32	329.49
Masse plaque	249.45	280.75	309.8	298.65	307.62	314.17
%rés.chassée	44.26	23.15	14.25	20.25	12.93	9.91
Épais. (mm.)	3	3.55	4.1	3.94	4.08	4.23

	<b>MgO-18</b>	<b>MgO-20</b>	<b>MgO-22</b>	<b>MgO-24</b>	<b>MgO-26</b>	<b>MgO-28</b>
Code plaque	-	-	-	-	-	-
Imprégnation	-	-	-	-	-	-
Date plaque	15/11/96	18/11/96	20/11/96	22/11/96	25/11/96	27/11/96
Pression (psi)	114	114	114	114	114	114
Wf (%) plaque	54.61	56.69	56.53	54.63	55.06	55.18
Masse prepreg	332.41	326.45	323.35	331.48	329.42	327.83
Masse plaque	320.37	308.64	309.51	320.28	317.78	317.1
%rés.chassée	7.65	11.76	9.33	7.16	7.54	7.02
Épais. (mm.)	4.22	4.1	4.1	4.1	4.28	4.25

	<b>MgO-30</b>	<b>MgO-32</b>	<b>MgO-34</b>	<b>MgO-36</b>	<b>MgO-37</b>
Code plaque	-	-	-	-	-
Imprégnation	-	-	-	-	-
Date plaque	29/11/96	02/12/96	04/12/96	11/12/96	20/01/97
Pression (psi)	114	114	114	114	114
Wf (%) plaque	55.44	54.00	54.57	54.57	54.29
Masse prepreg	325.68	335.58	331.79	327.04	326.7
Masse plaque	315.57	324	320.62	320.63	322.3
%rés.chassée	6.71	7.21	7.12	4.21	2.90
Épais. (mm.)	4.3	4.35	4.33	4.31	4.3

### Masse fibre

19.03      oz/v2  
 645.70 g/m2  
 0.42 g/po2  
 174.96 6 plis

### FORMULATION À BASE DE MgO (suite)

**NOTE:** Tissus: G05 U1208 (12.08oz unidir 0.8oz Mat)====> densité surfacique: 19.03 oz/v2

**Formulation:** P21C100 [Resine (100) ; KSM (1.5) ; Aerosil (2) ; MgO (2) ]

**Date d'imprégnation:** 96/10/30

**Date plaque = Date imprégnation + temps à température ambiante**

Code plaque	MgO-5	MgO-8	MgO-11	MgO-14
Imprégnation	-	-	-	-
Date plaque	04/11/96	06/11/96	08/11/96	11/11/96
Pression (psi)	800	800	800	800
Wf (%) plaque	71.88	57.27	55.79	55.61
Masse prepreg	318.6	331.7	330.26	324.14
Masse plaque	243.4	305.5	313.61	314.6
%rés.chassée	52.35	16.72	10.72	6.40
Épais. (mm.)	3	4.05	4,17 *	4,25*

\* La plaque moulée n'est pas d'épaisseur uniforme, il semble que le moule ne soit pas resté droit  
Cela a aussi pour effet de créer des plaques blanchâtres sur la surface, ce qui montre bien une compression non uniforme sur la surface.

### FORMULATION À BASE DE MgO (suite et fin)

**NOTE:**Tissus: G05 U1208 (12.08oz unidir 0.8oz Mat)====> densité surfacique: 19.03 oz/v2

**Formulation:** P21C100 [Resine (100) ; KSM (1.5) ; Aerosil (2) ; MgO (2) ]

**Date d'imprégnation:** 96/10/30

**Date mise au congélateur:** 96/11/11

**Date plaque = Date imprégnation + 12 jours à Temp. ambiante + temps au congélateur**

Code plaque	MgO-40	MgO-42	MgO-42
Imprégnation	-	-	-
Date plaque	11/02/97	11/04/97	20/05/97
Pression (psi)	114	114	114
Wf (%) plaque	57.93	57.84	57.23
Masse prepreg	325.25	326.18	330.55
Masse plaque	302.02	302.52	305.73
%rés.chassée	15.46	15.65	15.95
Épais. (mm.)	3.92	3.92	3.92

## FORMULATION À BASE DE MgO

**NOTE:** Tissus: G05 U1208 (12.08oz unidir 0.8oz Mat)====> densité surfacique: 19.03 oz/v2

**Formulation:** P21C100 [Resine (100) ; KSM (1.5) ; Aerosil (2) ; MgO (2) ]

**Date d'imprégnation:** 96/06/25

**Date plaque = Date imprégnation + temps à température ambiante**

Code plaque	EG7-1-	FG7-3-	GG7-7-	HG7-8-	IG7-9-
Imprégnation	Fin	Fin	Mixte	mixte	mixte
Date plaque	27/06/96	25/07/96	26/08/96	11/10/96	27/11/96
Pression (psi)	114	114	114	114	114
Wf (%) plaque	71.67	64.32	55.19	57.99	56.75
Masse prepreg	275	275	319.22	301.98	309.74
Masse plaque	244.12	272	317.03	301.73	308.3
%rés.chassée	30.87	3.00	1.52	0.20	1.07
Épaiss. (mm.)	3	3.42	4.14	3.9	3.95
Contr.(MPa)	799	756	670.21		
Cisaill.(MPa)	41.55	41.14	37.11	41.9	45
Forc.max(kN)	5.02	5.72	7.44		5.33
Ener.Fmax(J)	17.47	26.02	33.13		23.27
F.max / epais	1.67	1.67	1.80		1.35
E.Fmax/epais	5.82	7.61	8.00		5.89

Code plaque	EG7-2-	FG7-4-	FG7-5	FG7-6
Imprégnation	Fin	Fin	Début	Début
Date plaque	27/06/96	25/07/96	25/07/96	25/07/96
Pression (psi)	857	857	114	857
Wf (%) plaque	72.40	64.50	58.47	57.85
Masse prepreg	270.5	274.91	302.97	306.05
Masse plaque	241.67	271.27	299.25	302.46
%rés.chassée	30.18	3.64	2.91	2.74
Épaiss. (mm.)	3	3.42	3.84	3.88
Contr.(MPa)	785.4	758	663	664
Cisaill.(MPa)	41.56	42.66	44.2	45.8
Forc.max(kN)	4.8	5.27	6.24	6.67
Ener.Fmax(J)	16.07	20.65	24.4	27.9
F.max / epais	1.60	1.54	1.63	1.72
E.Fmax/epais	5.36	6.04	6.35	7.19

### Masse fibre

19.03 oz/v2

645.70 g/m2

0.42 g/po2

174.96 6 plis

## FORMULATION À BASE DE MgO

**NOTE:** Tissus: Cotech EM0060(6 oz/pi carre) $\Rightarrow$  densité surfacique: 5.41 oz/pi carre

Formulation: P21C100 [Resine (100) ; KSM (1.5) ; Aerosil (2) ; MgO (2) ]

Date d'imprégnation: 96/07/23

Date plaque = Date imprégnation + temps à température ambiante

### Plaque avec 2 plis

Code plaque	EG9-1-	FG9-6-	GG9-8-	HG9-9-	HG9-10-	IG9-11-
Imprégnation	Début	Début	mixte	mixte	mixte	Mixte
Date plaque	25/07/96	27/08/96	27/09/96	27/10/96	27/10/96	25/11/96
Pression (psi)	114	114	114	114	114	114
Wf (%) plaque	57.77	56.52	57.55	60.91	54.02	56.80
Masse prepreg	261.6	265.36	260.3	246.5	277.7	263.42
Masse plaque	258.3	264	259.3	245	276.25	262.7
%rés.chassée	2.94	1.17	0.90	1.54	1.13	0.63
Épaiss. (mm.)	3.44	3.4	3.4	3.2	3.5	3.5
Contr.(MPa)	296.5	338.7				
Cisaill.(MPa)	30.12	23.85				
Forc.max(kN)	5.7	7.3	6.62	5.75	7.62	7.36
Ener.Fmax(J)	13.45	17.5	13.95	12.41	17.85	18.05
F.max / epais	1.66	2.15	1.95	1.80	2.18	2.10
E.Fmax/epais	3.91	5.15	4.10	3.88	5.10	5.16

### Plaque avec 3 plis

Code plaque	EG9-2	FG9-7
Imprégnation	Début	Début
Date plaque	25/07/96	27/08/96
Pression (psi)	114	114
Wf (%) plaque	55.90	59.21
Masse prepreg	402.7	380
Masse plaque	400.39	378.04
%rés.chassée	1.29	1.26
Épaiss. (mm.)	5.15	5.05
Contr.(MPa)		
Cisaill.(MPa)		
Forc.max(kN)	11.64	10.81
Ener.Fmax(J)	36.99	32.76
F.max / epais	2.26	2.14
E.Fmax/epais	7.18	6.49

### Plaque avec 4 plis

Code plaque	FG9-5-
Imprégnation	Mixte
Date plaque	27/08/96
Pression (psi)	114
Wf (%) plaque	58.08
Masse prepreg	515.39
Masse plaque	513.82
%rés.chassée	0.72
Épaiss. (mm.)	6.8
Contr.(MPa)	
Cisaill.(MPa)	
Forc.max(kN)	
Ener.Fmax(J)	
F.max / epais	
E.Fmax/epais	

<b>JG9-12-</b>
Mixte
28/01/97
114
59.95
249.27
248.9
0.37
3.3
6.3
14.76
1.91
4.47

<b>Masse fibre</b>	
149.22	<b>2 plis</b>
223.83	<b>3 plis</b>
298.44	<b>4 plis</b>

## FORMULATION À BASE DE CRYSTIC

**NOTE:** Tissus: G05 U1208 (12.08oz unidir 0.8oz Mat)====> densité surfacique: 19.03 oz/v2

**Formulation:** P21P105 [Resine (100) ; KSM (1) ; Milithix (1) ; Crysric (25) ]

**Date d'imprégnation:** 96/06/25

**Date plaque = Date imprégnation + temps à température ambiante**

Code plaque	EG6-1-	EG6-3-	FG6-5-	GG6-7-	HG6-8-	IG6-9-
Imprégnation	Fin	Début	Début	mixte	mixte	Mixte
Date plaque	27/06/96	09/07/96	25/07/96	26/08/96	11/10/96	27/11/96
Pression (psi)	114	114	114	114	114	114
Wf (%) plaque	73.65	69.96	70.60	67.47	64.76	64.49
Masse prepreg	347	327.29	330.29	338.4	342.75	330
Masse plaque	237.57	250.1	247.82	259.31	270.17	271.31
%rés.chassée	63.61	50.67	53.09	48.39	43.26	37.86
Épais. (mm.)	3	3.05	3	3.15	3.3	3.32
Contr.(MPa)	746.1	777.9	800	830	Compression	786.6
Cisaill.(MPa)	37.05	40.83	41.5	40.06	40.06	45.22
Forc.max(kN)	4.84	5.3	5.3	6.21	5.61	
Ener.Fmax(J)	16	19.2	18.6	29.2	20.46	
F.max / epais	1.61	1.74	1.77	1.97	1.70	
E.Fmax/epais	5.33	6.30	6.20	9.27	6.20	

Code plaque	EG6-2-	FG6-6-
Imprégnation	Fin	Fin
Date plaque	27/06/96	25/07/96
Pression (psi)	857	857
Wf (%) plaque	72.95	72.48
Masse prepreg	373	349.35
Masse plaque	239.85	241.38
%rés.chassée	67.24	61.91
Épais. (mm.)	3	2.96
Contr.(MPa)	715.8	783.8
Cisaill.(MPa)	37.4	41.5
Forc.max(kN)	5.1	5.3
Ener.Fmax(J)	16.74	19.43
F.max / epais	1.70	1.79
E.Fmax/epais	5.58	6.56

<b>Masse fibre</b>	
19.03	oz/v2
645.70	g/m2
0.42	g/po2
174.96	6 plis



## FORMULATION À BASE DE CRYSTIC

**NOTE:** Tissus: Cotech EM0060(6 oz/pi carre)====> densité surfacique: 5.41 oz/pi carre

Formulation: P21P105 [Resine (100) ; KSM (1) ; Milithix (1) ; Crysic (25) ]

Date d'imprégnation: 96/09/05

Date plaque = Date imprégnation + temps @ température ambiante

### Plaque avec 2 plis

Code plaque	CR2-3-	CR3-4-	CR4-6	CR5-7-	CR6-8-	CR7-9-
Imprégnation	-	-	-	-	-	-
Date plaque	16/09/96	16/10/96	16/11/96	11/12/96	20/01/97	21/02/97
Pression (psi)	114	114	114	114	114	114
Wf (%) plaque	75.82	74.30	73.74	73.27	72.57	76.92
Masse prepreg	219.80	224.00	223.86	224.84	222.75	211.35
Masse plaque	196.80	200.82	202.36	203.66	205.63	194.00
%rés.chassée	32.59	31.00	28.80	28.01	23.28	27.92
Épais. (mm.)	2.3	2.3	2.33	2.3	2.35	2.24
Contr.(MPa)						
Cisail.(MPa)						
Forc.max(kN)	6.19	5.79	6.2	6.61	6.68	5.74
Ener.Fmax(J)	12.49	11.54	12.28	13.77	13.24	11.97
F.max / epais	2.69	2.52	2.66	2.87	2.84	2.56
E.Fmax/epais	5.43	5.02	5.27	5.99	5.63	5.34

### Plaque avec 3 plis

### Plaque avec 4 plis

Code plaque	CR1-2-	CR3-5-	CR7-11-	CR8-12	CR7-10-
Imprégnation	-	-	-	-	-
Date plaque	09/09/96	16/10/96	21/02/97	19/05/97	21/02/97
Pression (psi)	114	114	114	114	114
Wf (%) plaque	74.31	77.21	74.34	76.26	76.06
Masse prepreg	339.82	329.67	333.72	310.00	441.58
Masse plaque	301.20	289.90	301.07	293.50	392.35
%rés.chassée	33.30	37.57	29.71	19.15	34.39
Épais. (mm.)	3.5	3.4	3.42	3.4	4.48
Contr.(MPa)					
Cisail.(MPa)					
Forc.max(kN)					
Ener.Fmax(J)					
F.max / epais					
E.Fmax/epais					

**ANNEXE C**  
**ESSAIS D'IMPACT**

## **IMPACT: CARACTÉRISATION ET QUANTIFICATION**

### **MESURE DE L'ÉNERGIE ABSORBÉE LORS D'UN IMPACT**

Les propriétés en impact d'un matériau sont représentées par sa capacité à absorber et dissiper l'énergie sous choc. Selon le type de collision, le dommage engendré, qu'il soit localisé ou largement étendu, sera quantifié par l'absorption d'énergie qu'il a provoquée

En ce qui concerne la tour d'impact (figure 2.9), ou le pistolet à air comprimé, la masse de l'impacteur et ses vitesses près et post contact détermineront l'énergie absorbée comme suit:

$$U_t = (W/2g)(u_1^2 - u_2^2)$$

avec:

W= poids de l'impacteur

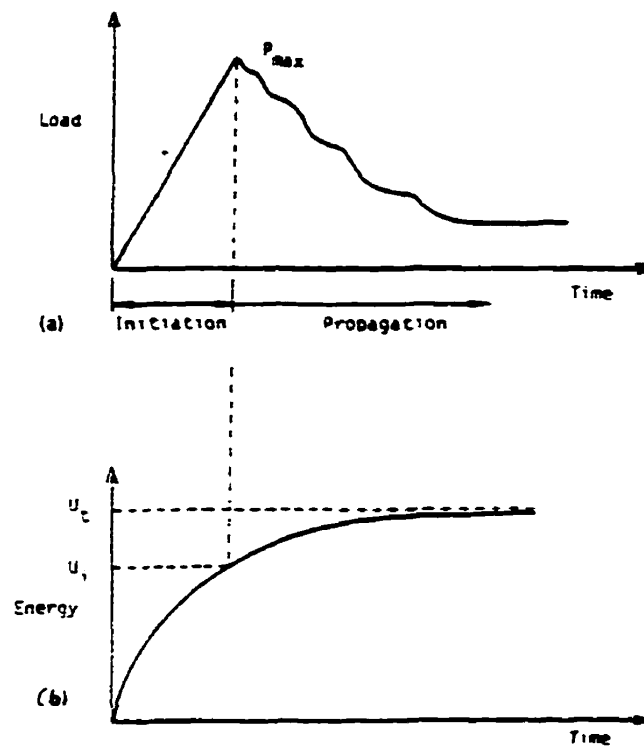
$u_1$ = vitesse de l'impacteur juste avant l'impact  $(= (2gH)^{1/2})$

$u_2$ = vitesse mesurée de l'impacteur juste après l'impact

g = accélération gravitationnelle

H= Hauteur de chute de la masse dans le cas de la tour d'impact

Cependant dans le cas de la tour d'impact, la quantification des paramètres régissant l'énergie absorbée et dissipée sera déterminée et suivi à l'aide du système d'acquisition de données directement relié à la cellule de l'impacteur. La figure C.1 illustre d'ailleurs un exemple typique de résultat obtenu dans le cas d'un stratifié unidirectionnel.



**Figure C.1:** Courbes typiques (a) force-temps et (b) énergie-temps obtenues à partir du système d'acquisition de données d'une tour d'impact (réf. 1)

### INTERPRÉTATION DES COURBES FORCE/ ÉNERGIE/ TEMPS.

Une analyse sommaire des courbes illustrées à la figure D.1 permet clairement d'identifier deux régions distinctes de la dynamique du dommage, à savoir l'initiation et la propagation. Dès lors, ces renseignements sont capitaux dans le sens où ils décrivent le comportement du matériau, ce que la valeur de l'énergie totale absorbée seule ne peut faire. En effet, un matériau extrêmement rigide et fragile peut avoir une énergie d'initiation de dommage élevée et une énergie de propagation faible, alors que l'inverse

serait vrai dans le cas d'un matériau ductile. Cependant, dans les deux cas la somme de ces énergie pourrait être la même, ce qui ne représente pas du tout pour autant leurs comportements sous impact. Ainsi, à moins d'inspection du spécimen testé, seule l'énergie totale d'impact ne peut renseigner sur le mode de fracture. Afin de comprendre les mécanismes de rupture au sein des composites stratifiés, ces courbes sont essentielles, et, complétées d'une étude physique de l'échantillon testé, elle ont été l'objet de nombreuses recherches visant à corréler le dommage à l'énergie dissipée.

### **Illustration schématisée de la rupture**

Mallick [1] présente une étude plus détaillée de la figure D.1 permettant de mettre en relief trois régions dans la courbe charge- temps de l'échantillon soumis au choc:

- La zone précédant la fracture initiale;
- La zone d'initiation de rupture;
- La zone de propagation de la rupture.

Il est cependant important de mentionner que des courbes réelles d'impact ne présentent pas un caractère aussi clair et esthétique que celui illustré à la figure D.1 et que la détermination des deux dernières zones reste extrêmement difficile à discerner. C'est pourquoi une approche plus détaillée de ce genre de courbe est abordée par la suite

### **Zone précédant la fracture initiale**

Cette partie de la courbe, représente l'énergie due au déplacement de l'échantillon avant que des dommages irréversibles ne se produisent. Dans le cas de spécimens

unidirectionnels, cette énergie est principalement absorbée par les fibres. Une estimation de cette dernière peut dès lors être donnée par la relation:

$$U_f = (\sigma_f \cdot v_f) / (6E_f)$$

avec:

$\sigma_f$  = Contrainte longitudinale des fibres extérieures de l'échantillon en flexion

$v_f$  = Fraction volumique des fibres

$E_f$  = Module d'Young des fibres

Notez qu'un regard à cette équation permet de conclure que pour augmenter l'énergie dans cette région, il suffit d'utiliser des fibres bas module et ce, en quantité volumique ( $v_f$ ) importante.

### **Zone d'initiation de rupture**

Cette région située près du sommet dans le graphique charge-temps de la figure D.1 est le résultat de l'initiation de la rupture soit par délaminage interlaminaire ou par rupture des fibres extérieures. Dans la majeure partie des cas, un écrasement des fibres situées directement sous l'impacteur sera aussi observé avant d'atteindre le sommet de la courbe.

Il est évident que le mode de rupture sera alors gouverné par les propriétés des fibres et de la matrice. Cependant, le mode d'ancrage de l'échantillon peut être responsable en grande partie de la rupture initiale. En effet, selon le rapport longueur/épaisseur (ou largeur /épaisseur), des contraintes interlaminaires ou de flexion/compression sont prédominantes.

### **La zone de propagation de rupture**

Cette zone représente le stage où la rupture se propage sous ses différentes formes. Dans le cas de composites unidirectionnels dont la déformation à la rupture est faible (Ex: Carbone GY70), un mode de rupture fragile sera observé. Par contre, pour d'autres composites renforcés (tels les E-glass, S-glass, Kevlar,...), la propagation du dommage se fera de manière séquentielle, commençant par une rupture des fibres, suivie d'un décollement de ces dernières par rapport à la matrice dans les différents niveaux du stratifié et enfin par du délaminage entre les plis.

### **Résultats réels**

La figure D.2 [64] résultant d'un essai d'impact présente des courbes typiques de la charge (ligne continue) et de l'énergie (ligne pointillée) en fonction du temps. À partir de cette dernière, une deuxième approche basée sur l'analyse de points caractéristiques [65] est ici proposée afin de compléter la compréhension des résultats d'un essai d'impact. Il est possible par inspection des courbes de déceler les différents points suivants :

**Point de dommage  $P_1$  :** Il est détecté par le premier changement de la portion montante des courbes d'impact de la charge versus temps ou force versus déplacement. Ce point est normalement la conséquence de délaminage interne ou de rupture de l'interface fibre/matrice proche de la surface postérieure.

**Point de charge maximale  $P_m$  :** Il donne le pic de la valeur de la force qu'un échantillon peut tolérer sous un événement particulier d'impact jusqu'à la déflexion maximale. À ce point, la rupture d'une surface majeure aura lieu à travers l'épaisseur. Cette rupture part habituellement du côté opposé à l'impacteur (le côté en tension; face postérieure de

l'échantillon) et est complétée par une pénétration sur la face frontale (côté compression). L'endommagement se poursuit en tension, compression et en mode de cisaillement transverse. Ce point est normalement suivi par une réduction de rigidité de l'échantillon et est signalé dans les courbes force versus temps par une chute soudaine ou graduelle de la force. Normalement, une chute brutale de la charge aura lieu dans le cas des matériaux fragiles alors qu'elle sera plutôt graduelle pour les matériaux ductiles. Dans ce dernier cas, après le point maximal de charge, plusieurs échantillons peuvent ne pas être totalement rompus et ce dernier point est détectable par une ligne horizontale ou un accroissement local dans la charge appelé point de fissuration. La force maximale et l'énergie lui correspondant sont montrées à la figure D.2 par les points  $P_m$  et  $E_m$  respectivement.

**Point de rupture  $P_r$  :** L'échantillon perd son intégrité structurale, il se rompt complètement et ne peut supporter plus de charge. Il est situé au point où la force commence à chuter au niveau du zéro (niveau minimal de la force après  $P_m$ ) avec une pente constante. La force de rupture et l'énergie lui correspondant sont respectivement dénotées  $P_r$  et  $E_r$ . Cependant il n'est pas toujours facile de détecter ce point sur la courbe force versus temps.

**Point total  $P_t$  :** C'est le point final de l'événement d'impact, la force retourne à zéro (ou au niveau minimum après le point maximal de force) et l'énergie a une valeur constante. La force et l'énergie à ce point sont dénotées  $P_t$  et respectivement.  $E_t$  indique l'énergie totale absorbée par l'échantillon. La différence entre  $E_t$  et  $E_m$  est la mesure de l'énergie requise pour propager la fissure (dé laminage, cassure de fibres, fissuration de la matrice et le pull-out des fibres), elle est dénotée par  $E_p = E_t - E_m$ .



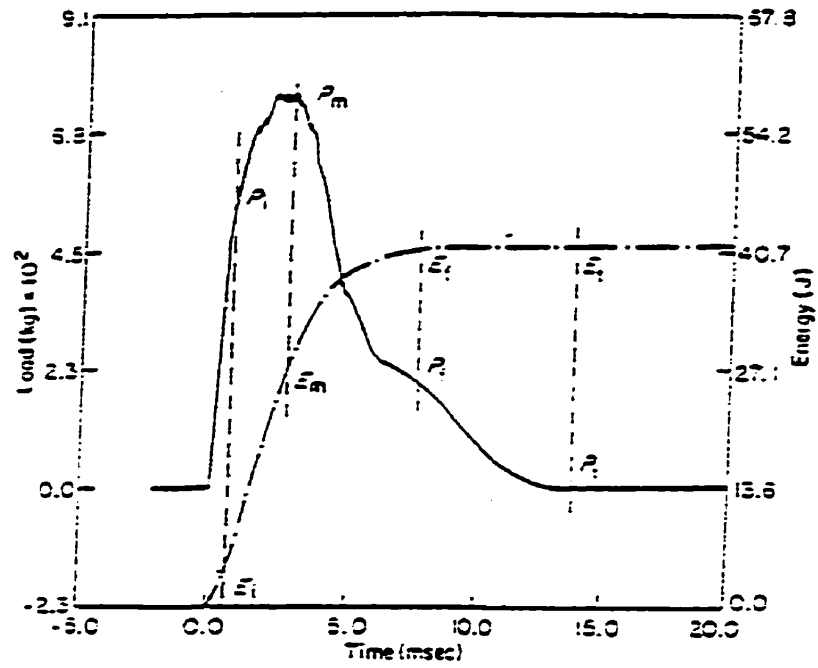


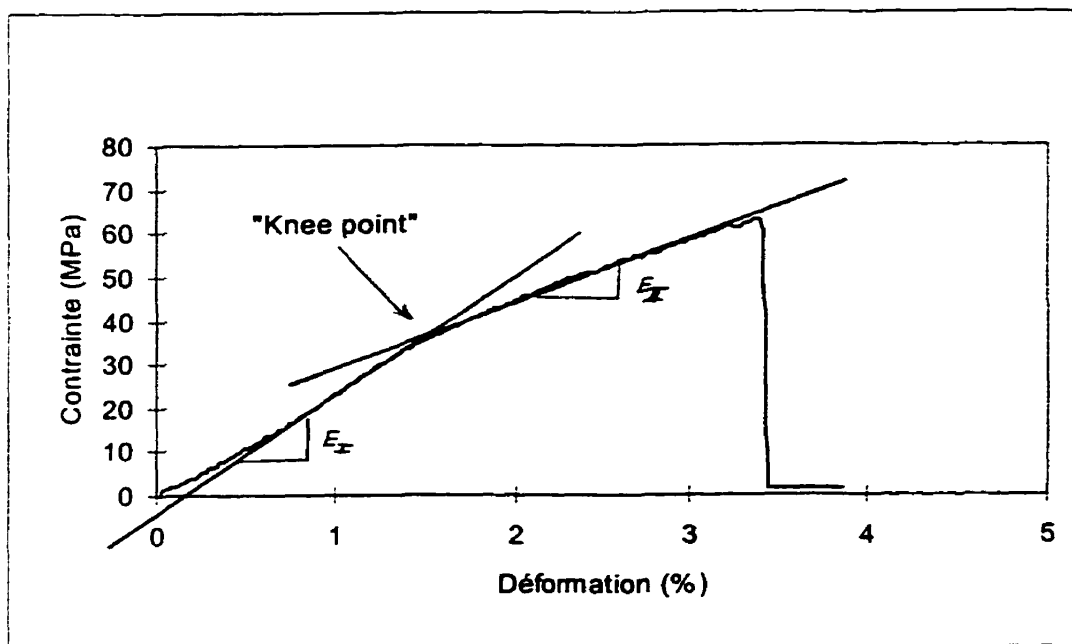
Figure D.2 : Courbes types obtenues à partir d'un essai d'impact instrumenté (réf. 64)

**ANNEXE D**  
**ESSAIS DE TRACTION**

## TRACTION TRANSVERSE POUR LES STRATIFIÉS DU TYPE U1208/P21C100

Les différents tests de tractions transverses effectués sur les échantillons de stratifiés fabriqués à partir du renfort U1208 et de la résine P21C100 présentent tous le même comportement au niveau des courbes  $\sigma$ - $\epsilon$  tel qu'illustré à la figure D.1. Deux zones distinctes apparaissent de part et d'autre du point de transition (rupture partielle) communément nommé "Knee point". Dans la majeure partie des cas, la première zone est cependant souvent non linéaire à cause des mâchoires auto-serrantes qui n'agissent que progressivement au début de l'essai et non instantanément au niveau du serrage. Cela agit donc sur la déformation totale enregistrée ( $\text{Déf. Totale} = \text{Déf. mâchoires} + \text{Déf. échantillon}$ ). Le phénomène de non linéarité n'est donc pas imputable au matériau même mais à la combinaison de ces phénomènes de déformations ainsi qu'à l'écrasement des talons en aluminium au fur et à mesure que l'effort de traction augmente. Par conséquent il a été difficile de déterminer la déformation réelle de l'échantillon avant rupture et la rigidité apparente dans cette première partie de la courbe. Toutefois, toutes les caractéristiques mécaniques nécessaires à notre étude ont pu être étudiées à l'aide de ces essais de traction.

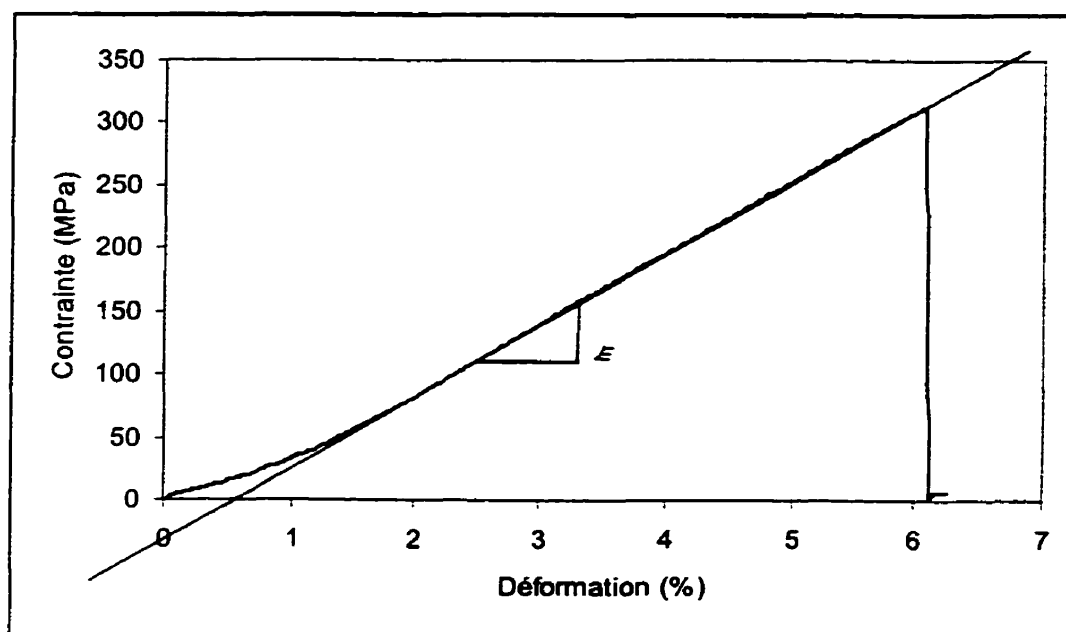
Les rigidités sont donc calculés à partir des pentes des courbes  $\sigma$ - $\epsilon$  (interpolation linéaire dans chacune des deux parties). La première partie de la courbe caractérise la rigidité du stratifié jusqu'à la rupture entre la partie Mat et les mèches unidirectionnelles. Par la suite, c'est à dire après le point de transition (Knee point), la rigidité est assurée principalement par la cohésion entre le mat et la résine polyester, et ce jusqu'à rupture catastrophique de l'échantillon. Ce scénario de rupture explique la diminution des rigidités apparentes entre la première partie ( $E_I$ ) et celle de la deuxième ( $E_{II}$ ).



**Figure D.1.** : Courbe de traction contrainte-déformation typique pour des stratifiés à base de préimprégnés du type U1208/P21C100.

### TRACTION POUR LES STRATIFIÉS DU TYPE Cotech EM0060U1208/P21P105

Dans le cas des stratifiés G10 CotechEM0060/P21P105, les essais de tractions présentent une courbe régulière étant donné l'homogénéité du matériau. Les phénomènes initiaux de non linéarité associés aux mâchoires auto-serrantes, cités précédemment, se répètent ici mais sont toutefois atténués. En effet, étant donné que la contrainte ultime est atteinte à une valeur beaucoup plus importante que dans le cas précédent, la zone non linéaire se restreint au début de la courbe contrainte – déformation. La figure D.2 présente l'allure typique d'une de ces courbes de traction et montre par le fait même l'interpolation d'une droite dans la partie linéaire afin de déduire la rigidité à partir de sa pente.



**Figure D.2.** : Courbe de traction contrainte-déformation typique pour des stratifiés à base de préimprégnés du type G10 Cotech EM0060/P21P105.